



具奈米圖案之金屬氧化物的製備與應用

文・圖／林唯芳

奈米科技於材料上的運用，已成為材料科學上不可或缺的課題。除了研究材料在奈米尺度下所展現的新穎性質外，此技術也實現了微型化元件在未來應用上的無限可能。傳統上製備奈米結構，主要是利用擇區蝕刻（selective etching），或是預先在光阻上設計好圖案，再依此為模板進行曝光顯影等方法。但是這些方法，並不能提供在光阻上任意位置製備奈米圖案的能力。為了達到此一目的，電子束微影術（electron beam lithography）提供了一個相當簡易的方式，它可以在氧化鋅（ZnO）、二氧化鈦（TiO₂）、氧化鋨（ZrO₂）及鋇鈦酸鉛（PZT）等金屬氧化物上，有效的製備出奈米圖案。而通常在這些金屬氧化物上所製備出來的奈米圖案，往往是負型奈米圖案。倘若能利用兩性阻劑來做為電子顯影術的光阻，可藉由調整電子束的強度劑量，同時製備出正型與負型兩種奈米圖案。兩性光阻材料可同步製作正型與負型圖案的特性，對於以電子束直接於光阻上製備奈米結構的能力，有更進一步的提升。

近幾年，利用規則性排列結構，來進行光調節（light modulation）的研究益發受到重視，光子晶體就是其中一個非常熱門的主題。具規則性結構之光子晶體，存在著與電子能階相仿的光子能階，因此可以藉由調控光子能階，來控制光的傳導路徑，或是將光定域在特定的區域。目前有許多的方式可以用來製備光子晶體，如自組裝排列（self-assembly）、電化學沉積（electrochemical deposition）、多層次微影術

（multilayer lithography）、多波束全息微影術（multibeam holographic lithography）、步進快閃壓印蝕刻術（step and flash imprint lithography）以及電子束微影術等方法。在這些方法裡，電子束微影術因其構建高解析度奈米圖案的能力，最常被利用來製備具奈米圖案之二維光子晶體。光子能階是藉由調控奈米結構而產生不同折射率，進而調控光傳導路徑，增加自發性的光發散強度；因此具高折射率之可顯影金屬氧化物，就成了最主要的光阻材料候選人。

自1989年發現以稀土族元素摻雜錳鈣鈦礦（pervoskite）氧化物，會產生巨磁阻（colossal magnetoresistance, CMR）效應後，此類材料便逐漸引起了科學家廣泛的研究興趣，而我們首先將此類巨磁阻材料應用在製作光阻材料上。我們利用鐳錳氧化物（La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, LSMO）來製作具正負型奈米圖案之兩性光阻材料，此材料除了具備獨特的磁性與光學性質之外，不同於一般光阻材料，需要以有機溶劑作為媒介的特性，LSMO皆是以無污染性的水作為溶劑，大大降低對於環境的傷害。而利用電子束顯影技術可輕易的在LSMO材料上製作正型與負型光阻，並藉由改變電子束劑量的簡易方式，不需重新設計新的光阻圖案，便可有效的調控吸收光譜的位置。此外，利用表面電漿共振原理，以拉曼光譜定性定量分析物質，可大大提高測試物資的解析度，解析力可高達ppm等級。

鐳錳氧化物光阻材料製備方式首先是將氧化鐳（La(NO₃)₃·6H₂O），氧化鋇（Sr(NO₃)₂）與氧

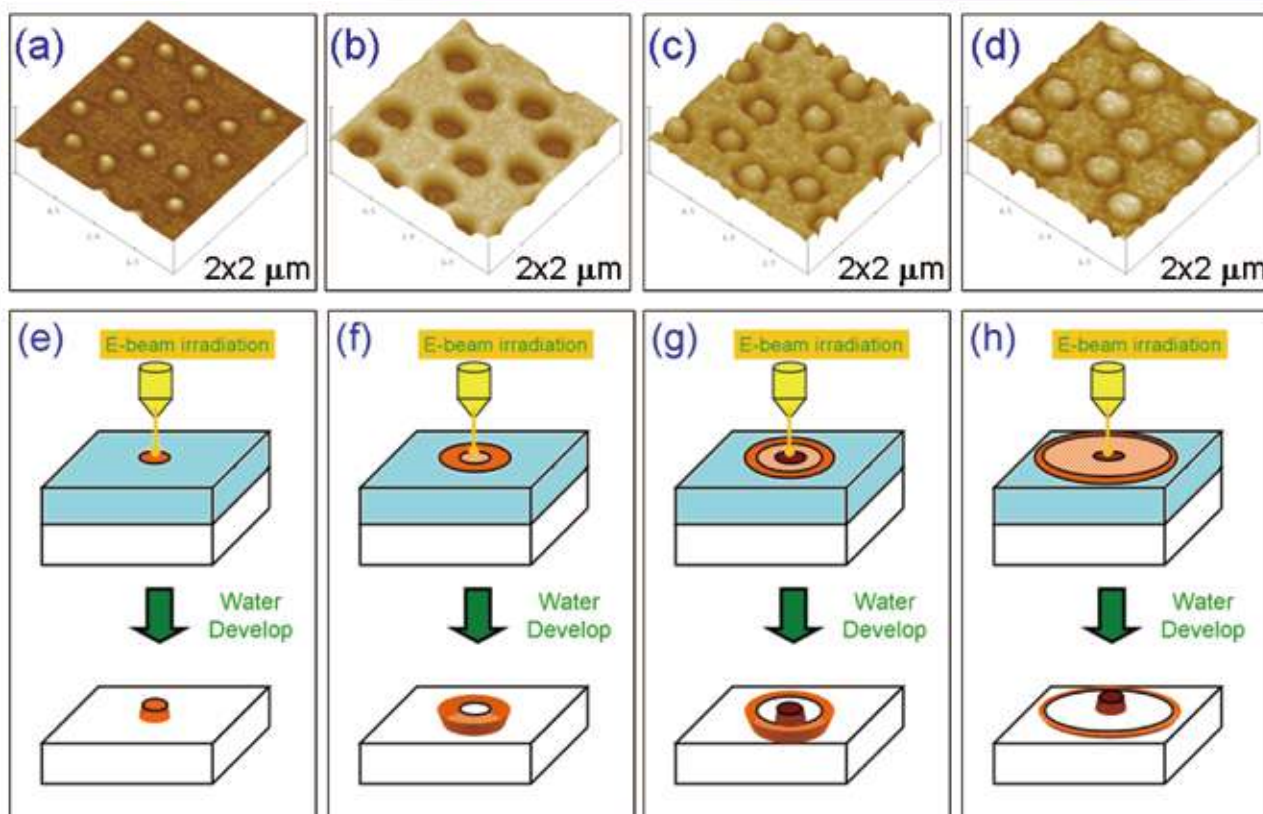


Figure 1 Atomic force microscope (AFM) images of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ patterns on silicon wafer substrates with different electron beam dosages. (a) Negative $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ periodical structure with low dosage (3.2 mC/cm^2) electron beam irradiation. (b) Positive $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ periodical structure with medium dosage (32.0 mC/cm^2) electron beam irradiation. (c) Special unique $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ periodical structure with medium - high dosage (134.4 mC/cm^2) electron beam irradiation. (d) Negative $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ periodical structure with high dosage (233.6 mC/cm^2) electron beam irradiation. The schematic sketches of pattern formation mechanisms of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (e),(f),(g),(h) correspond to AFM images (a),(b),(c),(d) respectively.

化錳 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，以莫耳數比0.7:0.3:1的比例溶解於水中，形成鑷錳氧化物之前驅物，接著加入polyvinylalcohol (PVA) 攪拌均勻後，再以旋鍍方式製備成LSMO薄膜，接著以電子束在薄膜上寫上預先設計的奈米圖案後，再由水洗去未顯影的部分，即可得到具奈米圖案之鑷錳氧化物光阻。誠如前述，藉由調整電子束劑量，即可在鑷錳錳光阻上寫出正型與負型光阻，其光阻之SEM圖與製程示意圖如Figure 1所示。

首先利用低劑量(3.2 mC/cm^2)顯影後得到的光阻圖案如Figure 1(a)，低劑量電子束曝寫區域造成PVA交聯，經由水顯影之後，曝寫區域將會留

下，而未曝寫區域則是被水洗去，形成具蜂窩狀之負型光阻 (Figure 1(e))。而使用中等劑量(32.0 mC/cm^2)顯影後之光阻如Figure 1(b)，在電子束曝寫區域，由於硝酸鹽與PVA接受了較高的能量，而產生自點燃效應；曝寫區域經過自點燃效應後，材料結構變得鬆散而能輕易被水洗去。而因為自點燃效應所傳遞的熱量，則使得在曝寫區域的外圍產生PVA交聯而不易被水洗去，而形成了蜂窩狀之正型光阻 (Figure 1(f))。在中高劑量(134.4 mC/cm^2)曝寫下 (Figure 1(c))，直接曝寫的區域形成負型光阻，而鄰近的區域經由熱量傳遞，等同於以中等劑量曝寫的效果，在更遠處

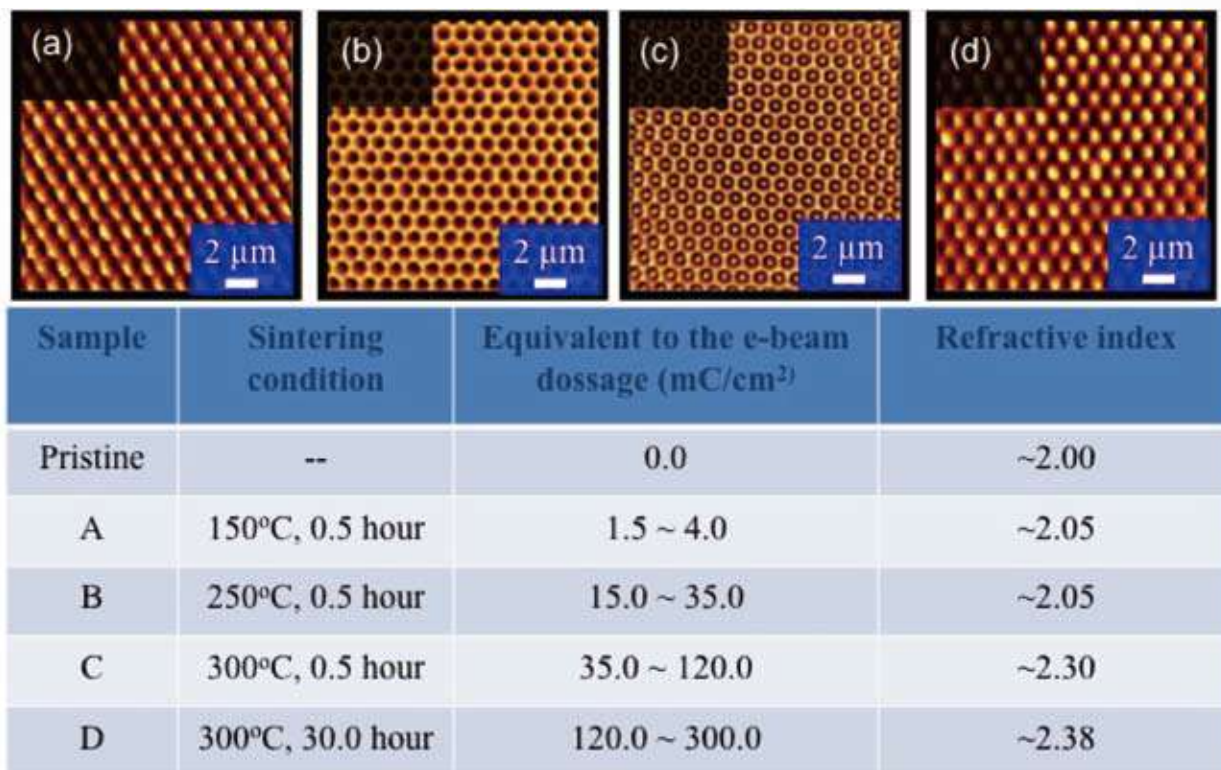


Figure 2 Confocal images of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ patterns on silicon wafer substrates with different electron beam dosages, and summary of refractive indexes of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples prepared at different sintering conditions.

則是如同以低劑量曝寫的效果，故形成如Figure 1(g)的圖案。最後若以高劑量($233.6\text{mC}/\text{cm}^2$)曝寫，LSMO光阻將會形成固態氧化物，而形成如Figure 1(d)的圖案。由此可知，LSMO光阻材料可以單純利用調整電子束劑量，來得到正型或負型光阻。

而這些具備不同圖案之金屬氧化物，其光學性質諸如折射率與吸收光譜，也有相當有趣的變化。首先是折射率方面，我們發現LSMO材料的折射率，在不同煅燒條件下會隨之變化。將不同電子束劑量對應至煅燒條件，我們可以藉此調控LSMO光阻之折射率，其結果如Figure 2所示。

另外，我們也發現了LSMO光阻，其吸收光譜亦會隨著不同電子束劑量的曝寫，而有所偏移。Figure 3為固定奈米柱直徑500奈米，晶格常數為1,000奈米之圖案，以不同電子束劑量所製備LSMO光阻之吸收光譜。當電子束曝寫劑量逐漸增加的時候，LSMO光阻的吸收波段會越往長波長處

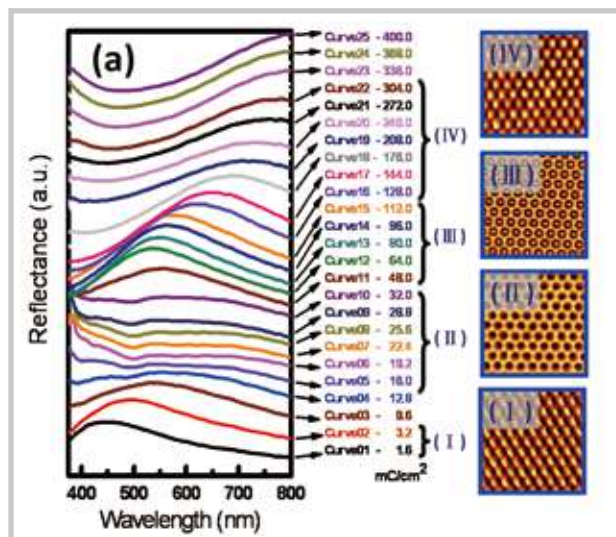


Figure 3 Reflectance spectra of patterned $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ are changed by varying the electron beam dosage, and the design pattern is fixed at 1000 nm lattice constant and 500 nm diameters. Four ranges of electron beam dose are used. Low dose region (I): 1.6~3.2 mC/cm^2 , medium dose region (II): 12.8~32.0 mC/cm^2 , medium-high dose region (III): 48.0~112.0 mC/cm^2 , and high dose region (IV): 128.0~304.0 mC/cm^2 . The right figures are confocal microscope images with different electron beam dose.

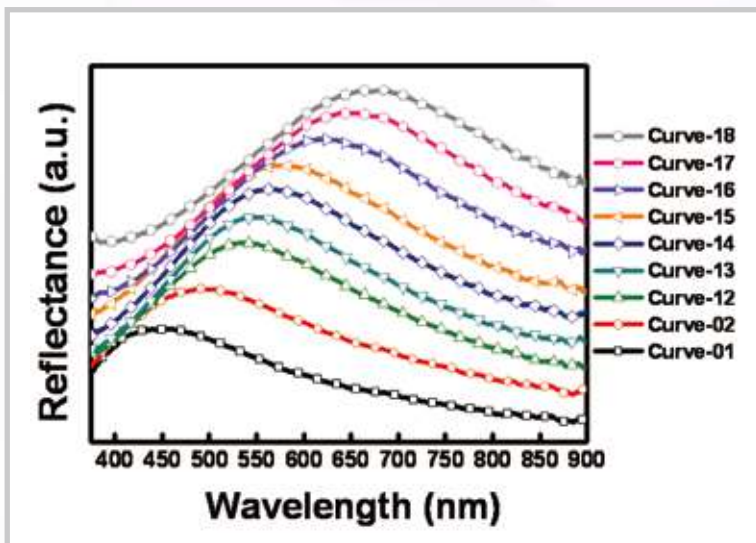


Figure 4 Modulate the reflectance spectra in visible range using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ periodical structures fabricated by varying the electron beam dosage at a fixed design pattern of 1000 nm lattice constant and 500 nm diameters.



Figure 5 Schematic illustration of the fabricating process of P3HT/PMMA film coated on patterned Au/LSMO substrate: (a) coat LSMO resist on silicon; (b) create LSMO pattern by electron beam lithography; (c) evaporate Au thin film on the LSMO pattern; (d) coat P3HT/PMMA film on Au/LSMO pattern.

偏移。由Figure 4我們可以更清楚的看出，利用不同電子束劑量曝寫LSMO光阻，可以輕易的得到調控光吸收波長之效果。有別於以往若要得到不同吸收波段之光子晶體，必須要設計不同奈米圖案的方式，只要利用不同的電子束曝寫劑量，便可在相同的奈米圖案下，調控所想要的吸收波段。

最後，我們利用表面電漿效應，在具奈米圖案LSMO光阻表面先鍍上一層薄薄的金，再鍍上P3HT/PMMA薄膜，製作流程如Figure 5所示。接著利用拉曼光譜來分析P3HT/PMMA之強度。發現藉由表面電漿共振效應，可以有效的將P3HT/PMMA的拉曼光譜強度提升一萬倍，如Figure 6所示。未來將運用此技術於生物探測器方面，對於提升生物檢測之解析力，有非常大的助益。

我們的研究提供了一個簡單且方便的方式，來製備具奈米圖案之金屬氧化物光阻。利用電子束顯影技術，於LSMO材料上製備了具有獨特之規

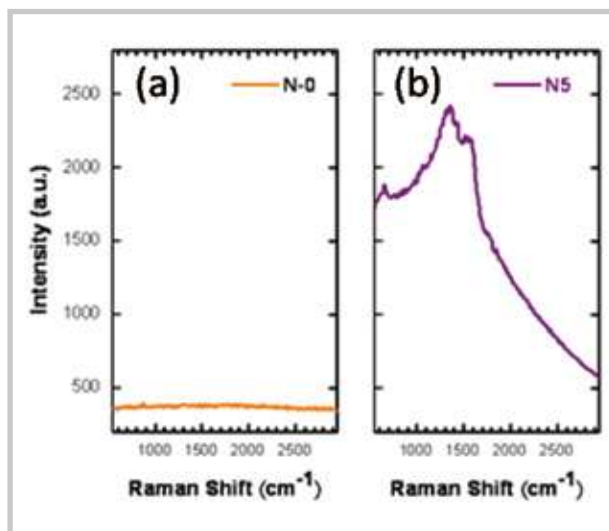


Figure 6 Raman spectra of P3HT/PMMA coating on the LSMO SERS substrate fabricated by high electron dosage (288.0 mC/cm^2), with two samples excited by 632.8 nm He-Ne laser: (a) N-0, nonpatterned area exhibiting no surface plasmon resonance; (b) λ_{max} of N5 array 571 nm.



則奈米結構，而此光阻製作只需用水做為溶劑，而不需有機溶劑的特性，顯示了此光阻材料相當環保。且LSMO是一種兩性光阻，可輕易的藉由調控電子束劑量的不同來製備具正型或負型奈米圖案之光阻。同時，我們亦可藉由調控電子束劑量來調整LSMO光阻之折射率與吸收波段，進而達

到光調控之效果。而利用表面電漿共振效應，可以將表面待測物質之拉曼光譜強度提升一萬倍，對於未來應用在生物檢測器上，將有非常大的突破。圖（本專題共同策畫：材料系莊東漢教授&植微系林長平教授&本刊總編輯江清泉教授）

References :

- [1]C. M Chuang, M. C Wu, Y. C Huang, K. C Cheng, C. F Lin, Y. F Chen and W. F Su , "Nanolithography made from water-based spin-coatable LSMO resist," *Nanotechnology*, 17, 4399-4404 (2006)
- [2]M. C Wu, C. M Chuang, Y. F. Chen and W. F. Su, "Fabrication and optical properties of periodical structures based on a water-developable and tunable $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ resist," *Journal of Materials Chemistry* 18(7), 780-785 (2008).
- [3]M. C. Wu, Y. J. Wu, Y. C. Huang, C. M. Chuang, K. C. Cheng, C. F. Lin, Y. F. Chen and W. F. Su, "Surface Potential and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Periodic Arrays Fabricated by Direct Electron Beam Writing," *Journal of Applied Physics* 104(2), 024517 (2008).
- [4]M. C. Wu, Y. Chou, C. M. Chuang, C. P. Hsu , C. F. Lin , Y. F. Chen and W. F. Su, "High Sensitivity Raman Scattering Substrate Based on $\text{Au}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Periodic Arrays," *ACS Applied Materials & Interfaces* .1(11),11.2484-2490 (2009).



林唯芳小檔案

1978年美國麻州大學高分子化學博士畢業，1978至1979年於美國西北大學材料研究中心博士後研究，1980至1996年於美國西屋科技公司擔任研究員，其間1990至1991年曾赴日本三菱電機材料與元件研究中心擔任客座學者。1996年返回臺灣大學擔任材料科學與工程學研究所教授至今。

先後於2004年至瑞士理工學院洛桑分校、2010年至美國加州大學聖塔芭芭拉分校進行訪問研究。

教學與研究專長為光電高分子與電子陶瓷材料、奈米材料、薄膜製程與太陽能電池。過去10年，在奈米材料與奈米科技領域建立了高度的專業技術，頗受肯定。2003年獲頒徐有庠奈米科技講座獎；2008年獲頒第四屆經濟部奈米產業科技菁英獎；2009年獲頒臺灣大學傑出教授獎；2010年獲頒中國工程師協會卓越教授獎。並於2008年積極推動臺大與美國加州聖塔芭芭拉分校的交換學生計畫。

個人著作方面，已有108篇SCI期刊學術論文、5本科學叢書、30項美國專利與25項中華民國專利。