

# 應用奈米球微影術及奈米球鏡微影術製 作表面電漿子奈米結構

## NANOSPHERE LITHOGRAPHY AND NANOSPHERICAL-LENS LITHOGRAPHY AS ECONOMIC FABRICATION METHODS FOR PLASMONIC NANOSTRUCTURES

張允崇

國立成功大學光電科學與工程系

### 摘要

奈米光學在近幾年奈米製程技術的精進下而成為一個熱門的研究領域，每天都有新的成果於重要的期刊中發表。本文介紹的奈米球微影術以及奈米球鏡微影術可以用來製作出大面積均勻的奈米結構。奈米球微影術加上氧電漿處理可以製作出大面積的奈米三角形陣列，控制氧電漿處理時間而使得奈米三角形間距小於 100 nm 時此結構即可稱為蝴蝶結式奈米天線陣列。奈米球鏡微影術使用奈米球將入射的紫外光聚焦於下方的光阻形成奈米光阻洞陣列，進行金屬舉離後可以製作出大面積的金屬圓盤陣列。這些奈米結構不僅可以大面積生產，所使用的製程設備也是現有半導體產業已使用的生產設備。因此本文所討論的奈米製程技術很容易為產業所接受，可以很有效率的將奈米光學結構應用於現有的光電元件中，進一步提升現有光電元件的效率。除此之外，使用奈米球微影術以及奈米球鏡微影術所製作出大面積的金屬奈米結構，可以製作高靈敏的表面增強拉曼及侷域化表面電漿子生物感測器。這類需結合成熟的半導體製程的生技產業，應是國內最有潛力的新興產業。

### Abstract

Nanophotonics has become a hot research topic thanks to the advancement of recent nanofabrication technologies. New research findings are reported in literatures in a daily basis. In this report, we will introduce how to use nanosphere lithography and nanospherical-lens lithography to fabricate nanostructures that cover large area. Oxygen-plasma assisted nanosphere lithography is able to fabricate large-scale nano-triangle arrays. By controlling the plasma treatment duration, nano-triangle arrays with the gap smaller than 100nm can be fabricated. These arrays are referred as bowtie nanoantenna arrays. Nanospherical-lens lithography uses nanospheres as nanoscale ball lens to focus the incident ultraviolet light and cylindrical photoresist hole arrays reveal after developing. Nanodisk arrays that cover large area can be achieved after metallization and lift-off processes. These nanostructures only use common instruments that are currently used in semiconductor factories and can be easily scaled up for industrial applications. Therefore, these nanostructures can be quickly applied in modern optoelectronic devices to improve their performances. In addition, the fabricated metal nanostructures can be applied as ultrasensitive platforms for surface-enhanced Raman scattering and localized surface plasmon resonance



biosensors. These biosensing industries, which require mature semiconductor fabricating capabilities, should be a new type of industry with a great future.

## 一、Introduction

奈米光學是一門研究如何利用材料具有的奈米結構來調整、改變光於材料中的傳遞方式的學問。最常聽到的範例是使用介電質奈米結構所製成的光子晶體結構，或是使用金屬奈米結構所特有的表面電漿子效應。這些研究領域的基礎理論已經發展有很長一段時間，但是在近十年精準的奈米製程如聚焦離子束蝕刻與電子束微影的技術精進下，許多原本沒有辦法製作出的奈米結構現在都可以製作出來，因而讓原本多是理論模擬為主的奈米光學重新成為一個熱門的研究領域，其中尤其是表面電漿子的研究更是目前奈米光學研究的主力，每天都有新的成果於重要的期刊中發表。

表面電漿子是一個存在於介電層於金屬之間表面電磁波，當光以適當的方式入射時，就可以在此介面產生表面電漿波，由於電磁波的能量被侷限於奈米的尺度，所以在表面電漿波出現的區域具有相當高的電場強度，此一特性對於與電場強度息息相關的應用如表面增強拉曼散射光譜就相當重要。而光子晶體則是由不同折射率的介電物質依週期性的排列所組成人工物質。其週期需為光學波長的尺度。此週期排列的介電物質會使光波的色散關係出現光子能隙，在此能隙中的光波是無法在此光子晶體中傳播的。適當設計的光子晶體具有相當特別的光學特性，也是奈米光學一個重要的研究領域。侷域化表面電漿子是一個存在於奈米金屬粒子表面的電磁波，由於電磁波的能量被侷限於奈米的尺度，所以在表面電漿子出現的區域會具有相當高的電場強度。當將兩個奈米金屬粒子放置相距於 100 奈米以下的狀態下，兩個金屬粒子的侷域化表面電漿子將會發生耦合的現象，因而在奈米金屬粒子中間產生相當強的電場，此一強的電場可以用在與電磁場強度正相關的感測技術如表面增強拉曼散射光譜的研究，可以用來偵測微小數量的生物分子。<sup>[1]</sup>當此兩個金屬粒子皆為三角形時，會形成蝴蝶結形的結構，形成的電場強度更是倍增，非常的具有實用性。<sup>[2]</sup>另外侷域化表面電漿子的共振波長對所處環境的介電特性的改變非常的敏感，任何微小的改變都會引起共振波長的變化，利用此特性也可以應用於微量的化學及生物感測上。<sup>[3]</sup>利用侷域化表面電漿子來進行感測，一般以一個指標 Figure of merit (FOM) 來表示，通常單位折射率改變的波長位移量越大或是共振頻寬越窄則其 FOM 值越大。由於因為環境介電質改變所產生的侷域化表面電漿子共振波長移動是有一個理論的上限，因此一個好的侷域化表面電漿子感測器就希望具有較窄的頻寬。利用一維或是二維排列的奈米粒子週期效應可以讓奈米粒子的侷域化表面電漿子共振頻譜變的非常窄，此一現象在 2004 年就經由西北大學的 Prof. Schatz 的團隊研究發現。<sup>[4]</sup>同樣的概念，在 2011 年一篇報導中將奈米金屬粒子排列成二維陣列，其週期效應會使得 LSPR peak 具有相當窄的頻寬，其用來感測的 FOM 高達 25<sup>[5]</sup>，相當適合用來製作高靈敏的感測器。但是作者使用的是昂貴的電子束微影術來製作樣品，此方法並無法大量生產，且昂貴的製作成本也讓此結構無法有實際的工業用途。

精準的奈米製程技術雖然可以製作出許多奈米結構，但是在製作成本與生產速度都嚴重受限，因而雖然奈米光學的研究日新月異，但實際應用於工業產品中的速度仍嫌不足。因此本文介紹的奈米球微影術及奈米球鏡微影術都可以非常低成本的製作大面積的奈米光學所需的奈米結構，且其製作速度可以符合工業生產所需的要求。奈米球微影術是將直徑為奈米尺度的奈米球在基板上形成單層的排列。在這種排列下其球與球之間的縫隙就會是奈米尺度，以此奈米球陣列為金屬蒸鍍遮罩在將奈米球移除後可在基板上留下大面積的奈米三角形陣列結構。奈米球微影術的得名來自於西北大學的 Prof. Van Duyne 在 1995 年的一篇論文<sup>[6]</sup>，在之後接近 17 年的時間，已經被廣泛應用於奈米結構的製作，此技術也可以加入氧電漿製程來控制奈米三角形的大小。<sup>[7]</sup>而奈米球鏡微影術是奈米球微影術的延伸技術，將奈米球當成奈米尺度的球透鏡將入射的紫外光聚焦，並將位於奈米球下方未曝光的光阻進行曝光，顯影完即可得到週期排列的光阻奈米洞陣列。<sup>[8]</sup>

因此，本論文將介紹如何利用奈米球微影術來製作蝴蝶結形奈米天線陣列，並討論其光學特性以及應用於表面增強拉曼散射光譜的潛力。另外我們也將介紹利用奈米球鏡微影術來製作大面積的奈米金屬粒子陣列，利用週期效應來產生極窄的侷域化表面電漿子頻譜而達成高 FOM 的侷域化表面電漿子感測器。不論是奈米球微影術或是奈米球鏡微影術都使用的是標準的半導體黃光製程及金屬蒸鍍製程後就可以得到週期排列的奈米金屬陣列。此製程不但非常便宜，且只使用目前半導體產業常使用的機台設備，會是目前最容易為產業界所接受的製程方法，相信可以得到大量有用的結果。

## 二、Experimental Setup

奈米球微影術是將直徑為奈米尺度的介電質球體奈米球溶液鋪在基板上，這時奈米球會因為彼此的凡德瓦力以及溶液的表面張力而自主性有序的排列在基板上，形成一個六方最密的排列 [圖 1(a)]。將此排列整齊的奈米球結構當為遮罩來蒸鍍金屬後 [圖 1(b1)]，將奈米球移除就可以在基板上形成有序的金屬奈米結構 [圖 1(d)]。另外奈米球微影術也可以加入氧電漿製程來調整所製出的奈米結構。氧電漿

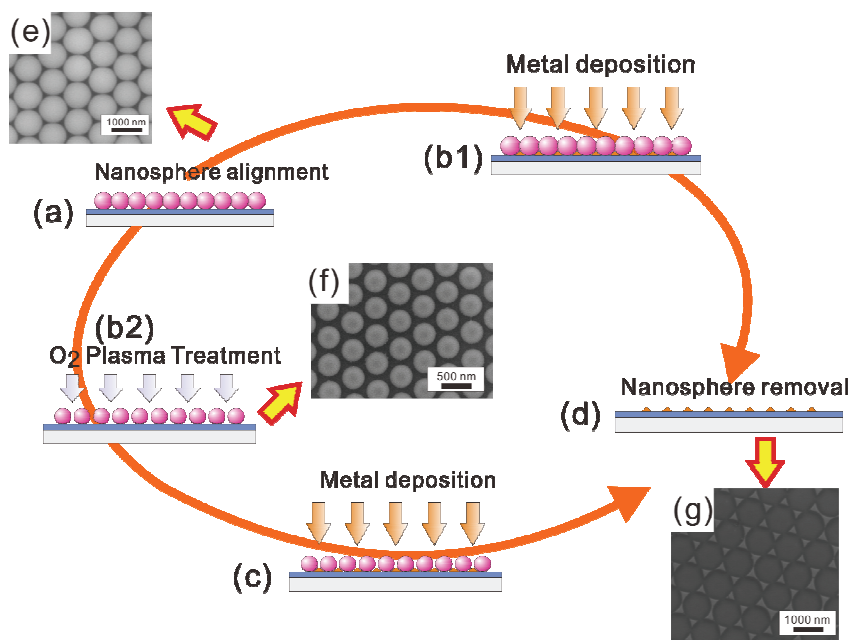


圖 1 奈米球微影術製程流程圖  
Fig.1 Fabrication procedures of Nanosphere Lithography.



製程通常在奈米球排列好後進行[圖 1(b2)]。同樣的蒸鍍金屬後[圖 1(c)]，將奈米球移除就可以在基板上形成有序的金屬奈米結構[圖 1(d)]。在不同製程狀態的 SEM 圖也同時標示在圖 1。圖 1(h)是單層奈米球排列在光阻膜上的上視 SEM 圖。氧電漿處理過的 SEM 圖顯示奈米球的直徑已被氧電漿蝕刻變小。圖 1(g)顯示的是所製出的奈米三角形陣列。

奈米球鏡微影術是奈米球微影術的延伸技術，其製作流程如圖 2。首先將光阻鋪於基板上[圖 2(a)]，再將單層奈米球排列於未曝光的光阻上[圖 2(b)]。將此樣品置於商用的曝光機下進行曝光[圖 2(c)]，所使用的光波長為 365nm。曝光完成後移除奈米球[圖 2(d)]再進行顯影，即可得到週期排列的光阻奈米洞陣列圖 2(e)]。再接著使用標準的金屬蒸鍍製程[圖 2(f)]以及金屬舉離後就可以得到週期排列的奈米金屬陣列[圖 2(g)]。在不同製程狀態的 SEM 圖也同時標示在圖 2。圖 2(h)是單層奈米球排列在光阻膜上的俯視 SEM 圖。此單層的奈米球用來將入射的 UV 光聚焦在下面的光阻。圖 2(i)與 2(j)為所產生的光阻洞的上視及俯視 SEM 圖，由於是光學曝光，所以此光阻洞相當的圓且光滑，所產生的金屬圓盤也是相當完美的圓柱形，可以從圖 2(k)得到驗證。這些 SEM 圖顯示奈米球鏡微影術可以製作出大面積的奈米圓盤陣列，且這些陣列具有相當高的品質。

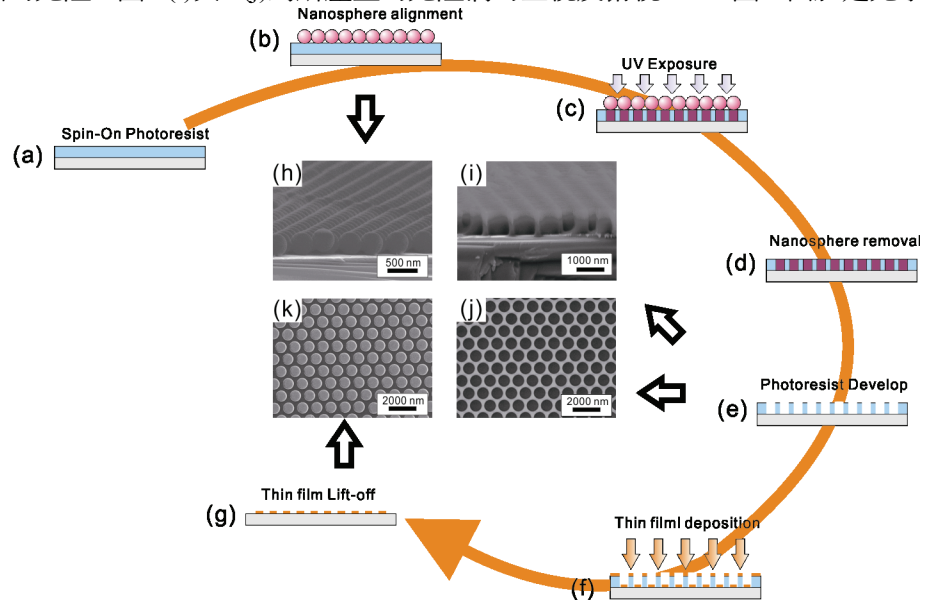


圖 2 奈米球鏡微影術製程流程圖  
Fig.2 Fabrication procedures of Nanospherical-Lens Lithography

### 三、Results and Discussion

利用奈米球微影術所製作出的奈米三角形的邊長與所使用的球大小相關。如圖 3 所示，使用奈米尺度直徑(D)的球所排列出的單層奈米球陣列的縫隙即為奈米尺度的三角形，其邊長(S)與奈米球直徑的關係為 $S=0.27D$ 。在實驗中我們使用直徑為 300 nm、500 nm 及 700 nm 的奈米球來製作銀奈米三角形，經掃描式電子束顯微鏡的分析確定其三角形邊長。我們同時將理論值與實際量測到的奈米三角形邊長列表於表 1。我們可以發現理論值於實驗值相當的吻合。因此我們

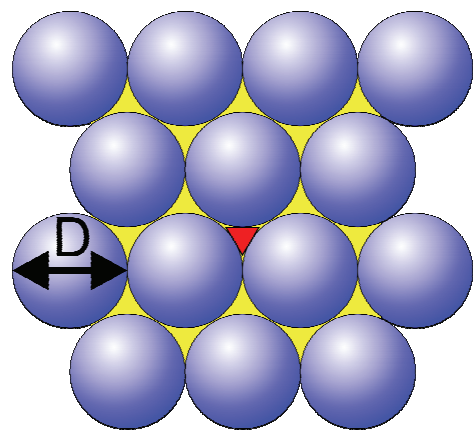


圖 3 奈米球微影術結構示意圖  
Fig.3 Illustration of a single-layered nanosphere array. The triangle in red indicates the fabricated nano-triangle.

使用固定的奈米球即可重複的製作出相同大小的奈米三角形。另外當使用到直徑為 300 nm 的球時，所製作出的奈米三角形邊長即小於 100 nm。

表 1 使用不同直徑之奈米球所製作出奈米三角形之理論值與實驗值之比較

奈米球直徑(nm)	理論值(nm)	實驗值(nm)
300	90	100
500	136	118
700	190	150

將奈米球微影術製程加入氧電漿處理即可製作出可調邊長大小的奈米三角形陣列。圖 4 即是經過氧電漿處理 34、36、38、40 秒後所製作出的三角形陣列，所使用的奈米球直徑大小為 350 nm。從此組 SEM 圖可以發現，三角形的邊長隨著氧電漿處理的時間增加而變大，由於三角形幾何中心的位置並不會改變，因此三角形的間距則會隨著氧電漿處理的時間增加而變小。表 2 列出不同氧電漿處理時間下所量測到的奈米三角形其邊長與三角形間距的關係。可以發現在氧電漿處理 33 到 43 秒間下其平均間距皆小於

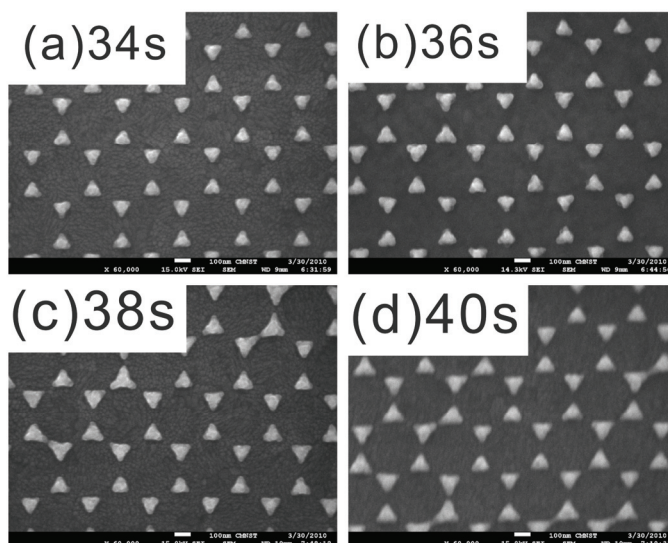


圖 4 不同時間之氧電漿處理下奈米球微影術所製作出之銀奈米三角形陣列

Fig.4 Ag nano-triangle arrays fabricated using oxygen-plasma assisted nanosphere lithography with various treatment durations.

100 nm。這樣一組奈米三角形其侷域性表面電漿子的耦合效應將會相當明顯，可以視為一個蝴蝶結式的奈米天線。其間距內會具有相當強的共振電場。奈米球微影術可以製作出這樣子的大面積陣列，其應用於表面加強拉曼光譜的基板上將有相當大的潛力。另外當氧電漿處理時間達到 45 秒時，所製出的奈米三角形將會連接在一起，而會形成奈米網狀陣列。圖 5 為不同時間氧電漿處理下的銀奈米三角形陣列的穿透率頻譜，可以發現其表面電漿共振波長會隨著奈米三角形變大以及間距變小而產生紅位

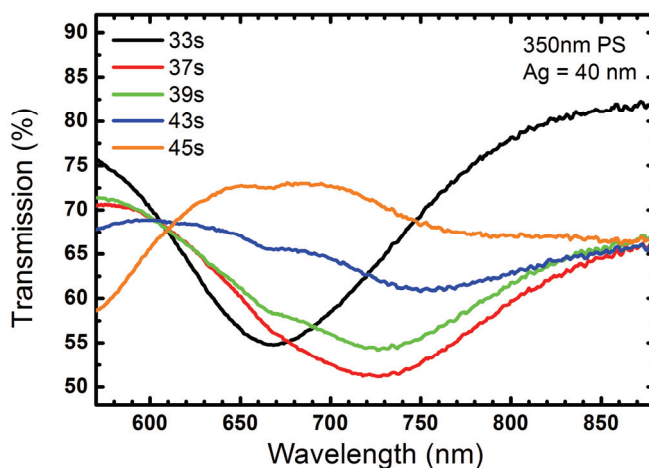


圖 5 不同時間之氧電漿處理下奈米球微影術所製作出之銀奈米三角形陣列之穿透率光譜

Fig.5 Transmission spectra of Ag nano-triangle arrays fabricated using oxygen-plasma assisted nanosphere lithography with various treatment durations.



移。此穿透頻譜也會因為形成銀奈米網狀陣列而有很大的不同。

表 2 不同氧電漿時間所製出三角形邊長與間距之關係

氧電漿時間(s)	Side (nm)	Gap (nm)
33	103	82
37	114	55
39	133	55
43	137	43
45	N/A	N/A

奈米球鏡微影術利用奈米球為透鏡對入射的紫外光進行聚光，這個過程可以經由三維的有限時域差分法(3D-FDTD)的模擬可以得到證實，結果如圖 6 所顯示。1000 nm 為直徑的 polystyrene (PS) 奈米球對 365nm UV 光的可以有效聚焦入射光，而在厚度約為 1 $\mu$ m 的光阻薄膜上曝出一個圓洞。圖 6(b)顯示使用直徑為 500nm 的奈米球時就需要減少光阻薄膜才可以達成曝出光阻圓洞的目的。

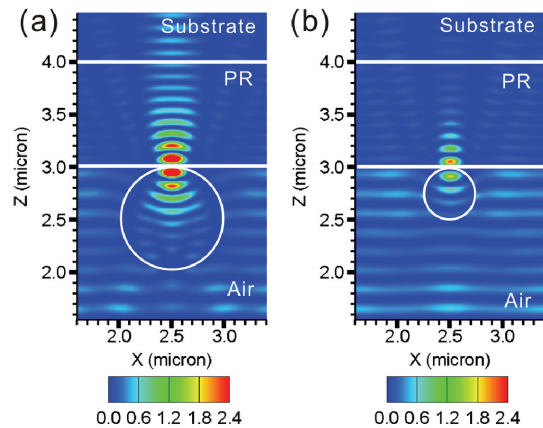


圖 6 奈米球聚光能力之模擬結果圖

Fig.6 Field energy distribution of nanospheres with diameters of 1000 nm and 500 nm.

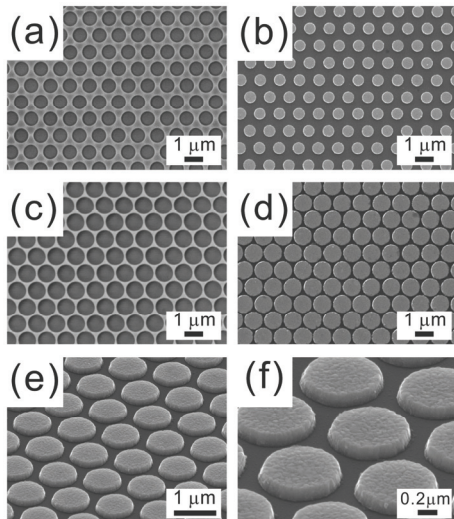


圖 7 奈米球鏡微影術可製作出之光阻奈米洞及銀奈米圓盤陣列

Fig.7 Photoresist hole and Ag nanodisk arrays fabricated using nanospherical-lens lithography.

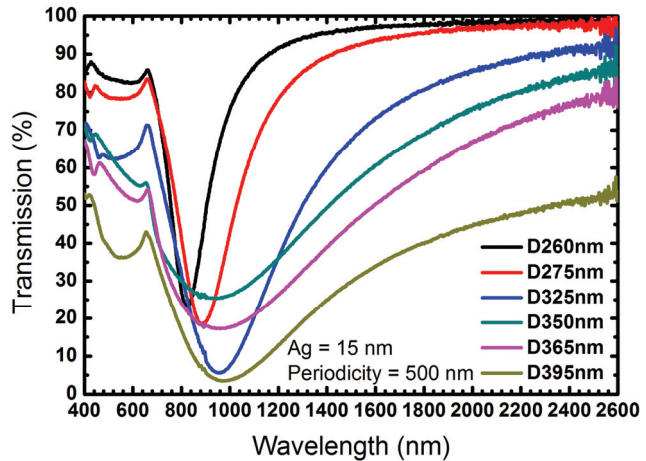


圖 8 不同曝光時間所製作出之銀奈米圓盤陣列之穿透率光譜

Fig.8 Transmission spectra of Ag nanodisk arrays fabricated using Nanospherical-lens lithography with various exposure durations.

利用奈米球鏡微影術可以曝光出大面積的光阻洞陣列，如圖 7(a) 以及 7(c)所示，此圓洞可以拿來做為金屬蒸鍍的舉離光阻，將光阻舉離後即可得到大面積的金屬圓盤陣列，如圖 7(b)

以及 7(c) 所示。另外圖 7(b) 及 7(c) 的比較告訴我們金屬圓盤的直徑則可以靠精準控制曝光顯影的參數來達成。此外利用 1  $\mu\text{m}$  的奈米球所製作出的銀奈米圓盤陣列，我們可以從圖 7(e) 及 7(f) 的俯角 SEM 圖看出奈米球鏡微影術的製作品質。圖中為厚約 100nm 的銀圓盤陣列。由於使用的是金屬舉離的製程，所以製作出的金屬圓盤的側壁是非常的光滑，這個製作品質不亞於利用聚焦離子束蝕刻所製作出來的奈米結構。圖 8 為不同時間曝光時間下所製作出的銀奈米圓盤陣列的穿透率頻譜，我們可以調整曝光時間來控制所製作出的奈米圓盤的直徑，進而調整所對應的表面電漿共振頻譜。從圖中可以發現當奈米圓盤越小，其表面電漿共振波長會藍位移，另外其半高寬也會變窄。此一變窄的趨勢，可以應用來製作非常窄的半高寬的表面電漿共振頻譜。可以應用於高靈敏的表面電漿共振感測器的應用。

#### 四、Conclusion

本文介紹如何利用奈米球微影術以及奈米球鏡微影術來製作出大面積均勻的奈米結構。奈米球微影加上氧電漿處理可以製作出大面積的奈米三角形陣列，控制氧電漿處理時間製作可以改變奈米三角形大小與間距。當間距小於 100 nm 時即可稱為蝴蝶結式奈米天線陣列。奈米球鏡微影術使用奈米球將入射的紫外光聚焦於下方的光阻，顯影後可以產生奈米光阻洞陣列，利用此光阻進行金屬舉離則可以製作出大面積的金屬圓盤陣列。這些奈米結構不僅可以大面積生產，所使用的製程設備也是現有半導體產業已使用的生產設備。因此本文所討論的奈米製程技術能夠很快的為產業所接受。可以很有效率的將奈米光學的結構應用於現有的光電元件中，進一步提升現有光電元件的效率。除此之外，使用奈米球微影術以及奈米球鏡微影術所製作出大面積的金屬奈米結構，可以應用於表面增強拉曼及侷域化表面電漿子生物感測器的產業。這些生技產業，因為需結合成熟的半導體製程，應是國內最有潛力的新興產業。

#### 五、參考文獻

- [1]. Haes, A. J.; Haynes, C. L.; McFarland, A. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. R.; Zou, S. L. *Mrs Bulletin* **2005**, 30, (5), 368-375.
- [2]. Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Schuck, P. J.; Kino, G.; Moerner, W. E. *Nano Letters* **2004**, 4, (5), 957-961.
- [3]. Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Nature Materials* **2008**, 7, (6), 442-453.
- [4]. Zou, S. L.; Janel, N.; Schatz, G. C. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, (23), 10871-10875.
- [5]. Offermans, P.; Schaafsma, M. C.; Rodriguez, S. R. K.; Zhang, Y. C.; Crego-Calama, M.; Brongersma, S. H.; Rivas, J. G. *Acs Nano* **2011**, 5, (6), 5151-5157.
- [6]. Hultheen, J. C.; Vanduyne, R. P. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1995**, 13, (3), 1553-1558.
- [7]. Chang, Y. C.; Wang, S. M.; Chung, H. C.; Tseng, C. B.; Chang, S. H. *Plasmonics* **2011**, 6, (3), 599-604.
- [8]. Chang, Y. C.; Wang, S. M.; Chung, H. C.; Tseng, C. B.; Chang, S. H. *Acs Nano* **2012**, 6, (4), 3390-3396.