

# 負載效應所誘發之單層結構金屬薄膜寬波段完美吸收體

## Loading Effect-Induced Broadband Perfect Absorber Based on Single-Layer Structured Metal Film

林耕德、陳學禮、賴宇紳、游振傑、李仰淳、蘇寶勻、顏好庭、陳博義

Keng-Te Lin, Hsuen-Li Chen, Yu-Sheng Lai, Chen-Chieh Yu, Yang-Chun Lee, Pao-Yun Su, Yu-Ting Yen, Bo-Yi Chen

本文中將介紹一個由負載效應所誘發的單層溝槽狀薄層金屬結構來達成寬波段之光能回收。於本研究中，此種由負載效應所誘發的單層溝槽狀薄層金屬結構將可利用表面電漿現象 (SPR phenomenon) 與三維共振腔效應 (3D cavity effects) 於紫外光至近紅外光波段提供高吸收、可輕易調控吸收波段且對於光的極化偏振方向不敏感等光學特性，且此結構之最佳化參數大小約為所欲設計波長的一半，如此縱使所欲設計之波長於紫外光或可見光波段，此結構之大小仍可維持數百奈米的尺度，相較於過去研究中所提出的超材料吸收體 (metamaterial absorbers)，將可大幅地降低於製程上之難度。此外，本研究亦已證實此種由負載效應所誘發的單層溝槽狀薄層金屬結構具有極佳的光熱轉換表現 (photothermal performance)，並觀察到此結構於紅外光波段下具有極低的放射率 (emissivity)，因而使得所產生之熱能不易藉由熱輻射 (thermal radiation) 之形式散失。因此，此結構將可充分的吸收具有高光子能量之紫外光、可見光與近紅外光以產生熱能，而後可藉由連續金屬薄膜層將熱能有效的傳導與收集熱能，並防止所產生的熱能藉由熱輻射之方式而散失，如此便可充分的回收與利用光能，以期可於能源回收利用等相關領域應用上有所助益。

In this study, we demonstrated a broadband perfect absorber based on loading effect-induced single-layer/trench-like thin metallic (LISTTM) structures. These LISTTM structures take advantage of both surface plasmon resonance (SPR) phenomenon and three dimensional (3D) cavity effects to provide efficient, tunable, and polarization-insensitive absorption from the UV to the infrared (IR) regime. The optimized hole-width of the LISTTM arrays was approximately one half of the designed wavelength. Therefore, even when the designed absorption band was in the visible regime, the feature sizes of the LISTTM structure could remain on the order of several hundred nanometers-dimensions much larger, and structures much simpler, than those of metamaterial-based absorbers. Besides, these LISTTM structures exhibited superior photothermal performance; they also displayed very low emissivity, thereby decreasing heat dispersion through thermal radiation. Therefore, the LISTTM arrays could efficiently absorb light of higher photon energy in the UV, visible, and near-IR regimes, effectively conduct and collect the generated heat through the continuous metal films, and barely disperse any heat through thermal radiation. Accordingly, these attractive properties suggest that such LISTTM absorbers might have promising applications in many fields related to energy harvesting.

## 一、前言

隨著時代的演進與科技發展，高吸收且可調控吸收波段之電磁波吸收體於太陽能源回收<sup>(1-5)</sup>、光偵測<sup>(6)</sup>、熱放射調控<sup>(7, 8)</sup>、熱影像科技<sup>(7, 9, 10)</sup>等領域皆扮演著重要的角色。而於現今，最受歡迎且最常被設計使用的電磁波吸收體為超材料 (metamaterials)<sup>(4, 7-14)</sup> 與斷裂環共振器 (split-ring resonators)<sup>(15)</sup> 結構，此兩種結構皆可藉由結構的設計來達到電磁波特性微調之目的，因而有著廣泛的研究。一般而言，超材料結構為藉由三層結構所構成的共振腔體所組成，此三層結構由下而上分別為平坦金屬膜、介電層與金屬奈米結構，因此可藉由此三層結構各別的調控而達成特定電磁波特性之設計目的；此外，超材料之金屬奈米結構尺寸 (dimension,  $d$ ) 一般遠低於所設計高吸收波段下之波長 (wavelength,  $\lambda$ )<sup>(11, 12)</sup>，而此兩者間的比值 ( $d/\lambda$ ) 通常介於 0.1 至 0.01 之間，也因此，當所設計的高吸收波段介於可見光至近紅外光波段時，超材料之金屬奈米結構尺寸僅有 10 至 100 奈米，因而造成此種結構往往需要利用聚焦離子束 (focused ion beam, FIB) 與電子束微影 (electron beam lithography, EBL) 等昂貴且製程時間長之製程方式來製作，因而使得此類型之結構於應用上有所受限。於近期的研究中，有團隊利用化學合成的銀奈米粒子 (nanoparticles, NPs) 散亂的分布於介電層上以取代需要繁複製程之金屬奈米結構來達成完美吸收體的製作<sup>(11)</sup>，亦有團隊更進一步地將具有高介電常數 (high refractive index) 之材料披覆於前述之金屬奈米粒子之上以促進阻抗之匹配，進而更進一步的提升於可見光波段下之吸收<sup>(16)</sup>。然而，由於金屬奈米粒子僅可於特定波段下產生侷域性表面電漿共振 (local surface plasmon resonance, LSPR) 現象，因此，此種由金屬奈米粒子所構成之超材料結構將會受限於金屬奈米粒子此種天生的特性，當入射光之光波長偏離所設計之共振波段時，將無法誘發侷域性表面電漿波進入共振腔體中，此結構便不再具有高吸收之特性。因此，現今仍存在著許多的挑戰於利用一個簡易的製程方式來開發於紫外光、可見光至近紅外光波段下具有高吸收且吸收波段可

輕易調控之完美電磁波吸收體。

於 2013 年，Xiong 團隊<sup>(17)</sup> 提出了利用單層結構金屬膜來達成中紅外光波段 (mid-infrared regime) 5–10  $\mu\text{m}$  之完美吸收體，此種金屬結構為將金薄膜沉積於兩個交叉站立的 U 型 (two cross-standing U-shaped) 結構之上所建構而成，此種結構不同於過往超材料結構之共振吸收方式<sup>(12-14)</sup>，此結構僅利用此兩個交叉站立的 U 型結構來達成共振，進而達成吸收的增加。然而我們發現此種結構仍然存在著改善的空間：首先，由於此結構的共振腔體裸露於空氣之中且設計的波段於中紅外光波段，因而使得此結構於吸收光能後所產生的熱能較容易散失，無法有效的回收能源；再者，此種交叉站立的 U 型結構於設計上較為複雜且其特徵尺寸較小，因而使得此種結構於製程上不易製作，且此種結構為針對中紅外光波段之設計情況下，其特徵尺寸便僅有數百奈米，暗示著若需要將其共振波長縮短至可見光波段時，此種結構所需的特徵尺寸將會更小，於製程上將會更加的困難；此外，此種結構對於入射光的極化方向非常敏感，亦即代表著在同一波長下並非所有極化方向的光能都可以被此結構充分地吸收，因而更進一步地限制了此種結構於實用上之價值。因此，如何利用簡易的製程方法以開發出於可見光至近紅外光波段下對於任意極化方向皆具有高吸收特性之單層連續金屬結構仍存在著許多挑戰與考驗。

於近年來，表面電漿共振 (surface plasmon resonance, SPR) 的理論與其所帶來之應用已被廣泛的探討，其中此種共振所誘發的異常穿透 (extraordinary transmittance, EOT) 現象<sup>(18-21)</sup> 更尤其有所價值，此種 EOT 現象一般發生於當入射光通過具有次波長結構 (subwavelength structures) 之金屬孔洞陣列 (hole arrays) 時，穿透過金屬結構之光能將會高於古典繞射理論的預測，如此若將此種次波長的金屬結構製作於元件上時，將可以有效的利用與回收所入射的光能。因此，已有許多應用為基於 EOT 現象所開發出，如：太陽能電池之半透膜電極 (semitransparent electrodes)<sup>(22, 23)</sup> 與彩色感應器<sup>(24)</sup> 等。雖然此種現象的發生代表著穿透過金屬結構之光能增加，但我們發現此類型結構的反射仍然

很高，亦即代表著僅有部分的入射光能都能耦合成表面電漿波且能夠被此類型金屬結構吸收並不大，換而言之，此類型的金屬結構並不是一個良好的吸收體。因此，如何運用此種容易製作的週期性孔洞陣列金屬結構所具備有的表面電漿特性來開發出具有良好吸收特性之金屬奈米結構仍為一個極其有趣且富有挑戰之課題。

於本研究中，我們提出了一種高吸收且吸收波段可於紫外光、可見光與近紅外光波段間輕易調控之三維 (three-dimensional, 3D) 單層溝槽狀薄層金屬 (single-layer/trench-like thin metallic, STTM) 結構。此種 STTM 結構的孔洞 (hole width,  $w$ ) 大小與所設計高吸收波段的波長 (wavelength,  $\lambda$ ) 之比值 ( $w/\lambda$ ) 約為 0.4 至 0.5，相較於過去所發表的研究，此種 STTM 結構縱使所設計之波長於紫外光或可見光波段，其結構之大小仍可保持於數百奈米，因而可以大幅地降低於製程上的難度。此外，於本研究中所使用的金屬為鋁 (aluminum, Al)，鋁為半導體製程中經常使用的金屬，且在過去的研究中，鋁所製備的奈米結構已被證實具有表面電漿特性<sup>(25, 26)</sup>，因此於本研究中所設計出的單層溝槽狀薄層鋁膜將可以運用表面電漿現象與共振腔效應來大幅地提升於設計波段下之吸收。於本研究中，我們發現於製程過程中所導致的負載效應 (loading effects)，將會使得所開發的 STTM 結構具有寬波段且高吸收之特性，在此，我們稱此種結構為負載效應所誘發的單層溝槽狀薄層金屬 (loading effect-induced single-layer/trench-like thin metallic, LISTTM) 結構，此種 LISTTM 結構於紫外光至可見光波段具有極高的吸收特性，然而於紅外光波段之放射率卻很低，因此，此種結構將可以有效的吸收具有高光子能量的入射光能以產生熱能，而後藉由此連續金屬薄膜結構進行傳導與收集，並防止所產生的熱能藉由熱輻射之方式散失，也因此，我們預期此種結構將可於能源回收與感測等相關應用上具有極大的助益。

## 二、實驗方法

於本文中將採用成熟的半導體製程技術來進

行結構之製作，我們以光學微影技術於光阻上定義出所設計的圖形，而後以此具有結構之光阻層作為遮罩以蝕刻下方氧化矽層，而此蝕刻為利用變壓式耦合等離子體 (transformer-coupled plasma, TCP) 乾式蝕刻器來進行，其蝕刻條件：腔體壓力為 40 毫托爾 (mTorr)、於上下板所施加的功率分別為 600 與 1200 瓦 (W)、氣體種類與流量分別為八氟環丁烷 ( $C_4F_8$ ) 30 sccm、二氟甲烷 ( $CH_2F_2$ ) 17 sccm、氧氣 ( $O_2$ ) 20 sccm。蝕刻完後我們將以標準清洗 (standard clean) 步驟清除剩餘的光阻，並將此清洗後具有深溝槽結構之氧化矽層基板放置於物理氣象沉積 (physical vapor deposition, PVD) 系統中進行鋁金屬膜的沉積，以完成整體結構之製作。於本研究中，我們以熱場發式電子顯微鏡 (field-emission scanning electron microscopy, FESEM; Hitachi S-4000) 來觀察所製備出的結構形貌，並以光譜儀 (Hitachi U-4100) 與傅立葉轉換紅外光 (Fourier transform infrared, FTIR) 光譜儀來分別量測此結構於可見光至近紅外光與中紅外光波段之穿透 (transmittance,  $T$ ) 與反射 (reflectance,  $R$ )，進而計算出此結構之吸收 (absorbance,  $A = 1 - R - T$ )。而於光熱 (photothermal) 特性分析之部分，我們以氙燈所產生之寬波段光源 (功率密度： $3 \text{ W cm}^{-2}$ ) 照射於所製作的元件之上，並同時以熱像儀 (thermal camera, FLIR T340) 觀測與紀錄此結構隨著時間之溫度變化，而後依據此紀錄之數據進行光熱特性之分析與討論。

## 三、結果與討論

### 1. 結構設計理念

於本研究中，我們的起心動念來自於黑體的光學特性，如果我們稱一種材料為黑體，亦即代表著於全光譜中所有的入射光能都可以被此種材料所吸收，如圖 1(a) 左圖所示。然而，依循著克希荷夫定理 (Kirchhoff's law)，此種材料也必定具有極佳的熱放射能力，也因此，此材料於吸收光能後所產生的熱能，將會藉由熱輻射的方式而大量的散失，如圖 1(b) 左圖所示。換而言之，此種材料並無法有效的利用入射之光能。基於這個想法，我們於本

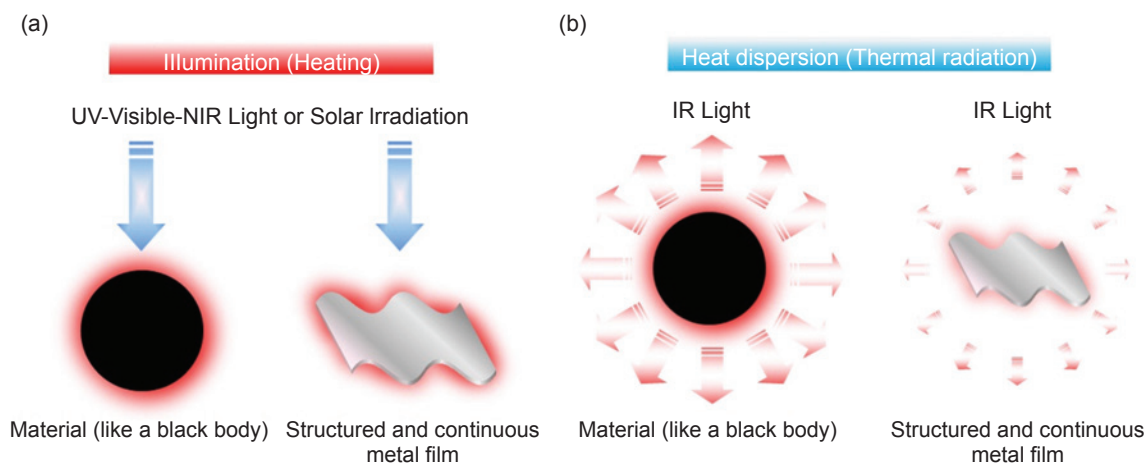


圖 1. 一種具有黑體光學特性之材料與連續結構金屬膜於 (a) 高光子能量之光波長 (如：紫外光、可見光、紅外光波段或太陽光照射至地表之頻譜分布) 照射下與 (b) 照光後產生之熱能所誘發熱放射之示意圖。

研究中提出一個實用的電磁波吸收體應該於高光子能量之光波長 (如：紫外光、可見光、紅外光波段或太陽光照射至地表之頻譜分布) 照射下具有極佳的吸收能力，如圖 1(a) 右圖所示。然而所產生的熱能並不易藉由熱放射的形式而散失，如圖 1(b) 右圖所示。此外，若所產生的熱能更可以藉由連續的金屬膜結構所傳導與收集，此種電磁波吸收體可於許多應用上具有極大的助益。

## 2. 光學模擬分析

為了有效地提高吸收體於特定波段下的吸收能力，亦即代表著必須讓此吸收體在該波段下的穿透與反射需要盡可能的降到最低。對於一層平坦的金屬膜而言，雖然可以有效地不讓光能穿透過去，但相對的也像一面鏡子會將光能大量的反射回去，因此，要消除金屬材料之反射是極其困難的。就如一層數十奈米的平坦鋁膜，雖然其穿透值不到 1%，但其反射值卻高達 90% 之上，故我們可以稱此平坦的鋁膜為一個好的反射體，但並非好的吸收體。於本研究中，我們提出了一種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構來運用其本身所特有的表面電漿現象與共振腔效應以大幅地提升薄層鋁金屬結構之吸收，此種結構不但能夠有效地將入射之光能轉換為表面電漿波，使此表面電漿波將會於沿著金屬表面傳遞至共振腔體之中，而其餘沒有轉換為表面電漿波之光能

亦會被侷限於共振腔體之中，此兩種型式最終都將使光能於金屬共振腔結構中被損耗，以達成高吸收之目的。圖 2(a) 所示為本研究中所提出之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構示意圖，此種設計的理念極為簡潔，僅由單層的鋁膜披覆於具有週期性六邊形排列 (hexagonal arrangement) 之三維溝槽狀結構基板之上，便完成整體吸收體結構之設計。如圖 2(a) 中所示，此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構具有許多的結構參數，如：洞孔寬度 (hole width,  $w$ )、週期 (period,  $p$ )、鋁金屬膜厚度 (thickness,  $t$ )、溝槽狀結構深度 (depth,  $d$ )，也因此，我們可以藉由結構參數的改變輕易地達到共振吸收波段的調變。在此為了方便於後續的討論，我們對於此連續金屬溝槽結構以他們特有的尺寸 (如：孔洞寬度與週期) 來進行命名。舉例來說，一個樣品的孔洞陣列結構若其上表面的孔洞寬度為 0.14 微米且週期為 0.3 微米，則我們將其命名為「H014P03」，而其他的結構皆以相同的方法來進行命名。

於本研究中，為了探討此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構的吸收特性，我們採用三維有限時域差分法 (finite-difference time-domain, FDTD, method) 以及嚴格耦合波方法 (rigorous coupled waves approach, RCWA) 來進行光學模擬。於模擬的設定上，我們在結構上方 0.9 微米處設定有一個平面波光源傳遞進入結構，接著分別在鋁金屬-二氧化矽

接面下方 5 奈米處設定一個接收穿透光 (T) 的偵測器；而在入射波光源上方 200 奈米處設定一個接收反射光 (R) 的偵測器，如此我們便可以更進一步計算得知該元件的吸收值 ( $A = 1 - R - T$ )。此外，我們固定溝槽狀結構之深度 (d) 為 1000 奈米，金屬鋁膜厚度 (t) 為 50 奈米，於此條件下進一步的改變孔洞寬度之大小 (w) 與孔洞陣列的週期 (p)；而於模擬中所使用的材料 (如：鋁、二氧化矽) 之光學常數由文獻取得<sup>(27)</sup>。基於過去的研究<sup>(25, 26)</sup>，結構鋁金屬縱使至紫外光波段仍然具有表面電漿特性，如圖 2(b) 中所示，H014P03 結構呈現出最低的反射值於波長 360 奈米且在該波長下之穿透值近乎於零 ( $< 0.1\%$ )，也因此，此 H014P03 結構於紫外光波段之最大吸收值可以高達 99%，表現出完美吸收之特性。此外，此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構具有極佳的調控共振吸收波段特性，如圖 2(c) 中所示，當我們去調控此種結構之孔洞寬度與週期時，我們可以發現隨著孔洞寬度與週期隨之變大的過程中，最大的共振吸收值發生的波長會往長波長的波段移動，但此種結構的最大吸收值卻都可以維持在 95% 之上，因此，我們所提出的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構不但具有高吸收的特性，更具有於紫外光至近紅外光波段具有極佳的共振吸收波段調控特性。此外，我們亦發現此結構之孔洞寬度 (w) 與發生最大吸收值之波長 ( $\lambda$ ) 間的比值 ( $w/\lambda$ ) 介於 0.4 至 0.5 之間，換而言之，此種結構縱使為設計於高光子能量波段 (如：紫外光或可見光) 下具有高吸收之特性，其孔洞寬度仍有著數百奈米，相較於過去超材料結構的設計方法，我們所提出的結構設計將可以大幅地降低於製程上的難度。

為了更進一步的探討此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構的吸收行為，我們固定了此結構的週期為 0.6 微米，接著調控孔洞寬度的大小來觀察吸收頻譜之變化，如圖 2(d) 中所示，吸收最大值的強度、發生的波長與吸收的頻寬皆會隨著孔洞寬度的改變而有所不同。當孔洞很小時，於該波段下僅有少部分的光能可以進入到共振腔體之中，此時所呈現的吸收主要來自於表面電漿現象所誘發，也因此，如孔洞寬度 150 奈米之最大吸收發生於波長 540 奈米且強度 (大約 50%) 較小。然而，隨著

孔洞寬度的大小逐漸地變大至約所設計波長的 0.4 至 0.5 倍時，沒有耦合成表面電漿波的光也能夠逐漸地進入到共振腔體之中，也因此，此時最大吸收值發生的波長會有所紅移且強度增加，如孔洞寬度 270 奈米之結構其最大吸收值發生於 630 奈米，此兩者間之比值為 0.43，此結構除了可以運用表面電漿現象所誘發的吸收外，更可以利用三維共振腔體來磨耗入射之光能，以大幅地提升吸收值至 99% 之上。而當我們繼續將孔洞大小增大至 360 奈米時，我們可以發現此結構在不同波段下主導吸收的方式有所不同，於靠近波長 600 奈米之峰值主要來自於表面電漿所誘發的吸收，而於靠近波長 770 奈米之峰值為利用共振腔效應所造成之吸收，而其餘沒有符合共振波長之光能仍然可以進入至共振腔體之中來產生部分的磨耗，也因此，此種較大孔洞的結構可於長波長的波段下具有高吸收且較寬的吸收頻寬之特性。

接著，我們更進一步的探討此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構的吸收機制，我們選擇了三種不同的孔洞寬度，分別為 150 奈米 (小孔洞)、270 奈米 (中孔洞) 與 360 奈米 (大孔洞)，但其餘的結構參數皆相同 (週期 0.6 微米、鋁金屬膜厚度 50 奈米、溝槽狀結構深度 1 微米) 之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構來進行近場電場分布之模擬。於模擬中，我們於結構上方 0.9 微米處入射波長 630 奈米之平面波，此外我們亦設置了 19 個偵測器於金屬結構的邊壁上 (分別於相較結構上表面由下距離 5、10、15、20、25、30、35、40、50、100、200、300、400、500、600、700、800、900、1000 奈米處) 來紀錄於該位置下之電場強度，以進行分析與探討。如圖 2(e) 中所示，我分發現 H027P06 之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於共振腔體內具有極強的電場分布且於近場 (空氣與金屬介面處) 提供出最強的電場，也因此，我們以此最強的電場值來對於其他偵測器所記錄到的電場強度來進行歸依化，以利於後續的探討。首先，我們可以發現僅有少部分之光能可以傳遞進入至 H015P06 結構中，大部分的入射光能會被反射回去 ( $R = 88.85\%$ )，故此 H015P06 結構於共振腔體內部之電場分布值遠小於 H027P06 結構的電場值。而當我們增大孔洞寬度到 360 奈米時，

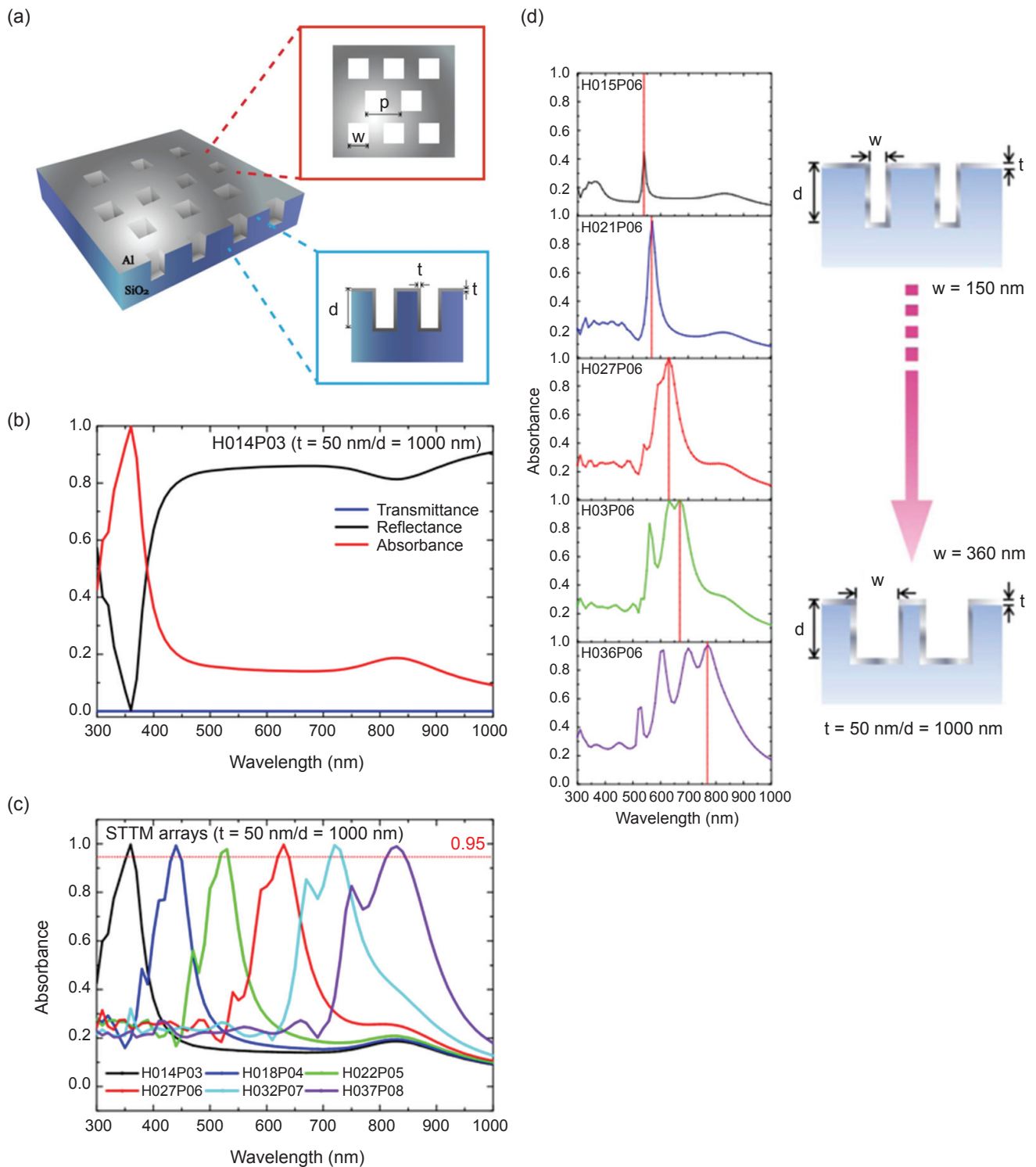


圖 2. (a)單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之示意圖，其結構參數分別為洞孔寬度(hole width,  $w$ )、週期 (period,  $p$ )、鋁金屬膜厚度 (thickness,  $t$ )、溝槽狀結構深度 (depth,  $d$ )。以三維有限時域差分法模擬計算 (b) H014P03 結構之穿透、反射、吸收頻譜、(c) 具有不同孔洞寬度與週期大小的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之吸收頻譜。

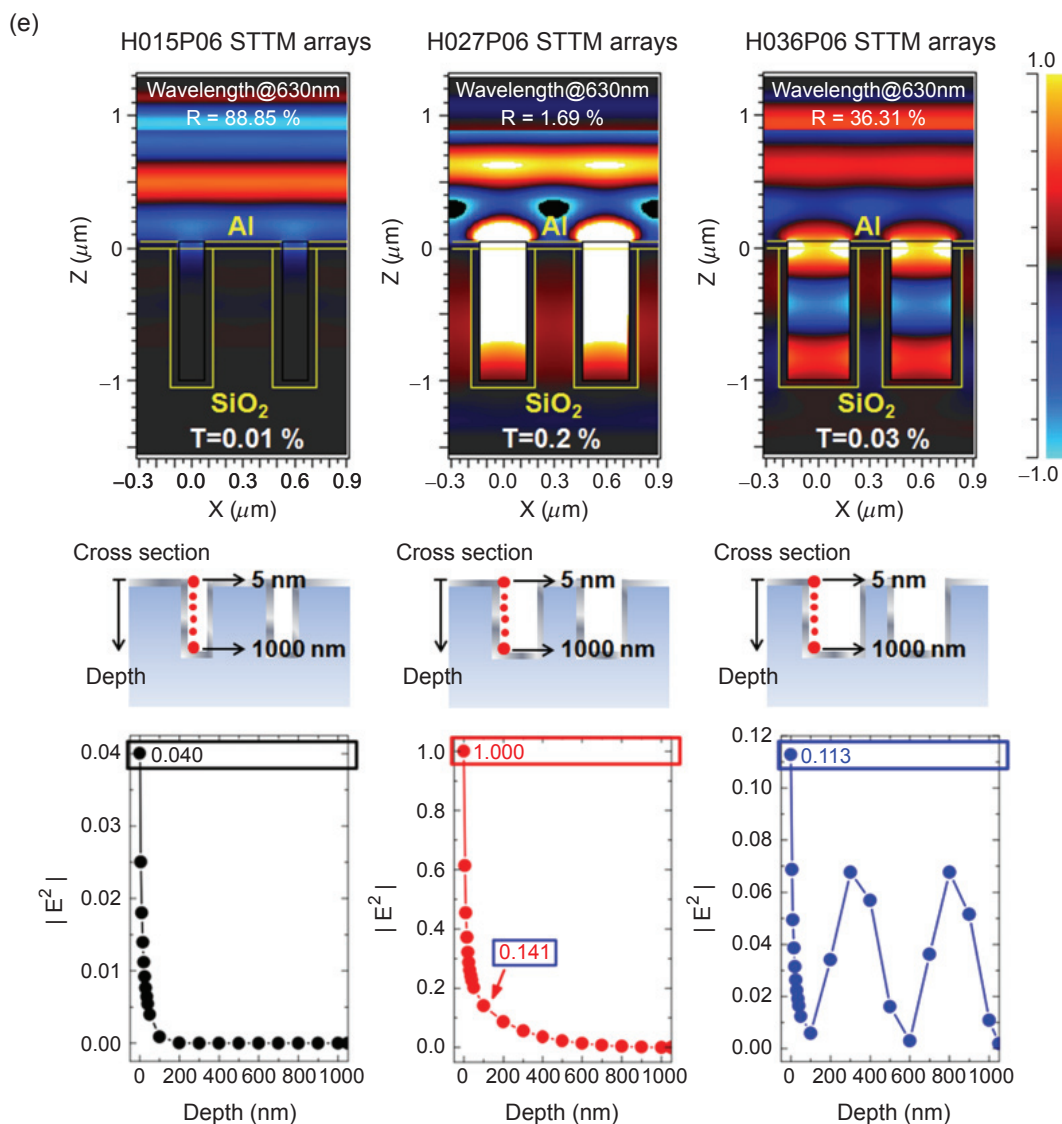


圖 2. (e) H015P06、H027P06、H036P06 結構之光場分佈圖與在其共振腔體內各深度下之電場強度平方 ( $|E^2|$ ) 值。

此時大部分的光能可以傳遞進入至共振腔體中，故所得到的電場強度值大於 H015P06 結構的電場強度值，然而此時的孔洞寬度 (360 奈米) 與波長 (630 奈米) 之比值並非 0.4 至 0.5 之間，故此共振腔結構並無法很好的侷限住進入的光能，仍有部分的光能可以傳遞至共振腔結構的底部而再次的反射 ( $R = 36.31\%$ )，進而與入射的光能產生干涉之現象，也因此我們可以看到隨著深度改變的過程中所記錄到的電場強度呈現震盪的趨勢，故在此波長下，H036P06 結構並不是一個完美的吸收體。而對於

H027P06 結構而言，此結構將可以同時運用表面電漿現象與共振腔效應來有效地侷限所入射之光能 ( $R = 1.69\%$ ;  $T = 0.02\%$ )，相較於其他兩種結構，此結構於共振腔體內部之電場值遠大於其他兩者，且其電場強度於進入共振腔體後會持續的下降，亦即代表著入射之光能於進入共振腔體後將會逐漸地被金屬膜所磨耗，故此結構具有高吸收之特性。因此，於本研究中，所設計之結構可以同時運用表面電漿現象與共振腔效應來大幅度地提升結構金屬之吸收特性，以達到完美吸收體之設計目的。

### 3. 結構製作與其過程中所面臨之負載效應

在過去的研究中，絕大多數的研究皆採用金與銀此兩種金屬來建構出完美吸收體之微奈米結構，然而，此兩種金屬並不匹配於現今的半導體製程之中，進而降低了此類型研究的實用性；相對的，鋁是一種便宜且大量使用於半導體製程中的金屬，此外，更於近期的研究中已證實鋁的奈米結構於紫外光波段下仍具有表面電漿特性<sup>(25, 26)</sup>，因此，鋁金屬是一個極佳用來建構完美吸收體之材料。圖 3(a) 中所示為本研究中所提出的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之製程步驟示意圖，首先，我們於矽基板上沉積約 1.2 微米的氧化矽層，接著於此基板上方塗佈光阻，並以光學微影技術於光阻上定義出所設計的週期性孔洞陣列圖形，而後以此具有結構之光阻層作為遮罩以乾式蝕刻下方氧化矽層至深度約 1.15 微米 (其蝕刻條件請參考實驗方法)。蝕刻完後我們將以標準清洗 (standard clean) 步驟清除剩餘的光阻，並將此清洗後具有深溝槽結構之氧化矽層基板放置於物理氣象沉積 (physical vapor deposition, PVD) 系統中進行鋁金屬膜的沉積，以完成整體結構之製作。一開始我們預期所製作出的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構具有垂直邊壁且所沉積的金屬厚度均勻，我們稱之為「完美狀態 (perfect case)」的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構，然而我們發現於蝕刻的過程中伴隨著負載效應，亦即代表著於蝕刻的過程中會發生不均勻蝕刻的現象，而其發生的原因來自於蝕刻的反應物與其過程中所產生的副產物並無法有效地擴散進入或移出微小的孔洞之中<sup>(28-30)</sup>，因而使得於愈下方的孔洞所蝕刻出來的特徵尺寸愈小，故所形成的溝槽結構之側壁並非垂直的，且於橫截面圖看起來具有一個梯度存在。接著，我們將此於側壁具有梯度之溝槽結構沉積上 50 奈米的鋁金屬膜，一開始我們認為所沉積的鋁金屬膜為均勻的，我們稱之為「理想狀態 (ideal case)」的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構，然而我們發現沉積金屬過程中亦伴隨著負載效應，亦即代表著於沉積金屬膜的過程中所沉積的鋁金屬膜會有膜厚不均勻的現象發生，於過去的研究中發現，於化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 金屬的過程中往往伴隨著負載效應的發生，此外，化學氣相沉積方法所造成的

階梯覆蓋率與間隙填充能力是較物理氣相沉積法來得好的<sup>(31,32)</sup>，也因此，我們預期以物理氣相沉積法所沉積於側壁具有梯度之溝槽結構的金屬薄膜將會不均勻的情況產生，在此我們稱之為「真實狀態 (real case)」的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構，亦即負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構。

圖 3(b) 至圖 3(e) 所示為本研究中所製作出結構之熱場發式顯微鏡的上視圖與橫截面圖。圖 3(b) 與圖 3(d) 所呈現的為具有不同孔洞大小但相同週期之結構上視圖，可以看見於本研究中，我們所設計的此種溝槽狀結構以週期性六邊形排列。而於圖 3(c) 與圖 3(e) 中，我們可以發現所沉積的鋁金屬膜具有極佳的批覆能力，可以很好的複製出基板所呈現之結構，此外，我們亦可觀察到此溝槽狀結構於側壁並非垂直且所披覆之鋁金屬膜厚不均勻，如圖 3(c) 與圖 3(e) 中之高倍率顯微鏡圖所示，鋁金屬膜的厚度於上表面約 50 奈米，但於側壁上之厚度僅有約 12 奈米，這些結果明顯地符合於上述由乾式蝕刻與金屬膜沉積所伴隨的負載效應現象。

### 4. 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之光學特性

於本研究中，我們製作了具有不同孔洞寬度與週期大小之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構來量測此種結構所表現出之吸收特性，如圖 4(a) 所示，我們製作了 H036P06、H042P07、H046P08 三種不同尺寸的結構來做後續的探討，此三種不同尺寸的結構之上表面孔洞寬度與週期 ( $w_{top}/p$ ) 分別為 0.36/0.6、0.42/0.7、0.46/0.8 微米，而其他的結構參數則固定相同，溝槽深度 ( $d$ ): 1150 奈米，鋁金屬膜厚度於上表面 ( $t_{top}$ )、側壁 ( $t_{sidewall}$ )、底面 ( $t_{bottom}$ ) 分別為 50、12、30 奈米。如圖 4(b) 所示，H036P06、H042P07、H046P08 三種不同尺寸的結構之吸收最大值與其發生之波長分別為 0.980/670 奈米、0.975/780 奈米、0.975/860 奈米，隨著孔洞寬度與週期隨之變大的過程中，吸收最大值發生的波長隨之紅移，但吸收之皆可維持於 97% 之上，此部分所量測到之趨勢與光學模擬結果相吻合，然而，所量測到之吸收頻寬相較於光學模擬結果是寬許多的，我們將此現象歸因於製程上的負載效應所



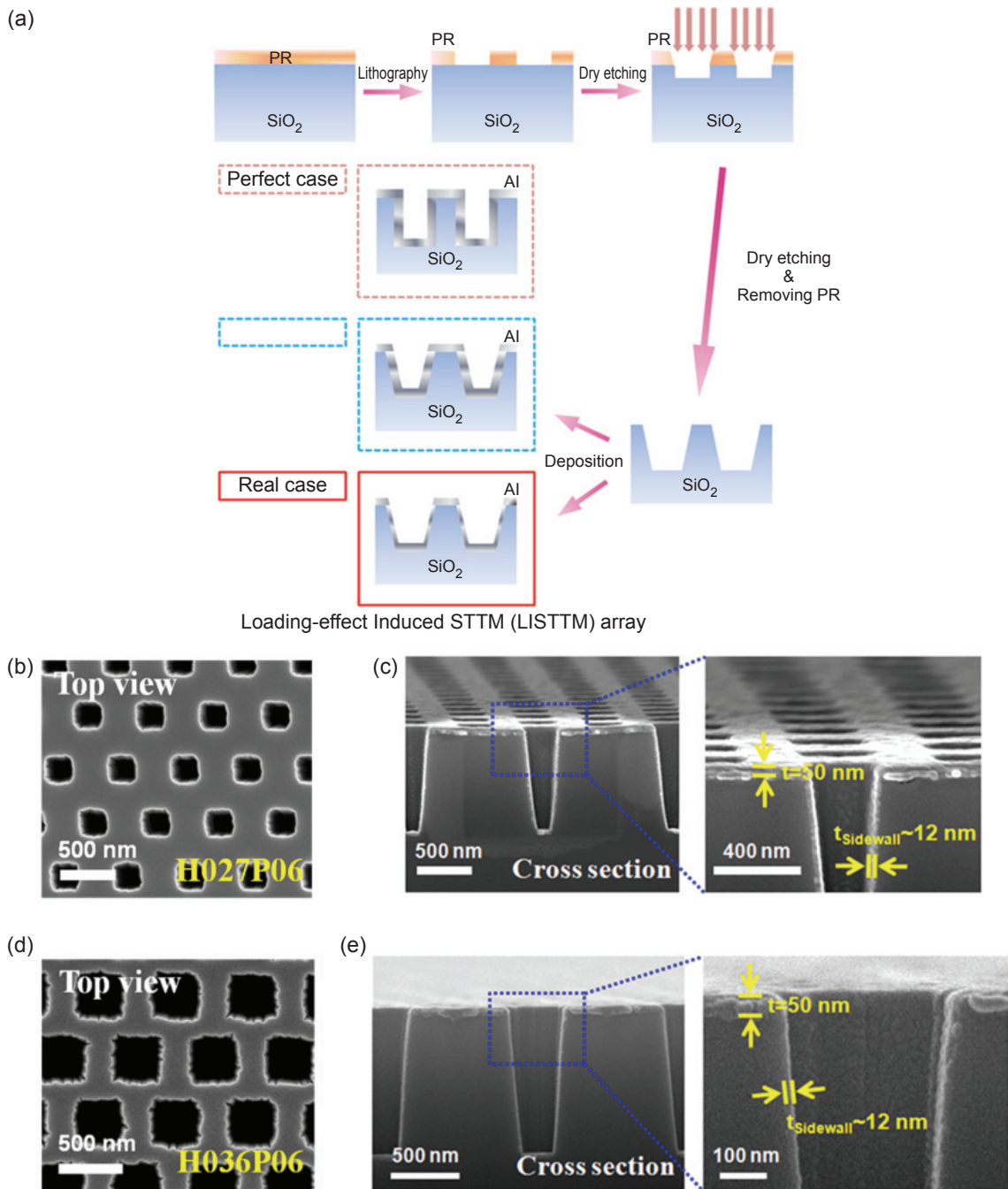


圖 3. (a)單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之製程步驟示意圖。(b)–(e) 所製作的單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之熱場發式顯微鏡 (b)、(d) 上視圖與 (c)、(e) 橫截面圖。

造成，也因此，溝槽狀側壁並非垂直且所披覆之鋁金屬膜厚不均勻將可使得此種單層溝槽狀薄層鋁金屬結構所表現出之吸收特性於寬波段中再有所提升。接著，我們將 H036P06 結構之吸收頻譜與太陽光照射地球表面之頻譜 (air mass 1.5, AM 1.5) 進行疊合，如圖 4(c) 所示，不難發現到 H036P06 結

構於寬波段 (波長：300 至 2000 奈米) 中具有高吸收之特性；此外，我們固定了入射光之波長於 670 奈米，進而改變入射光之偏振角度，如圖 4(d) 所示，我們發現此種結構對於入射光之偏振型態並不敏感，於各個偏振光角度下，此結構所表現出之吸收值皆可以高於 98%。也因此，此種寬波段高吸

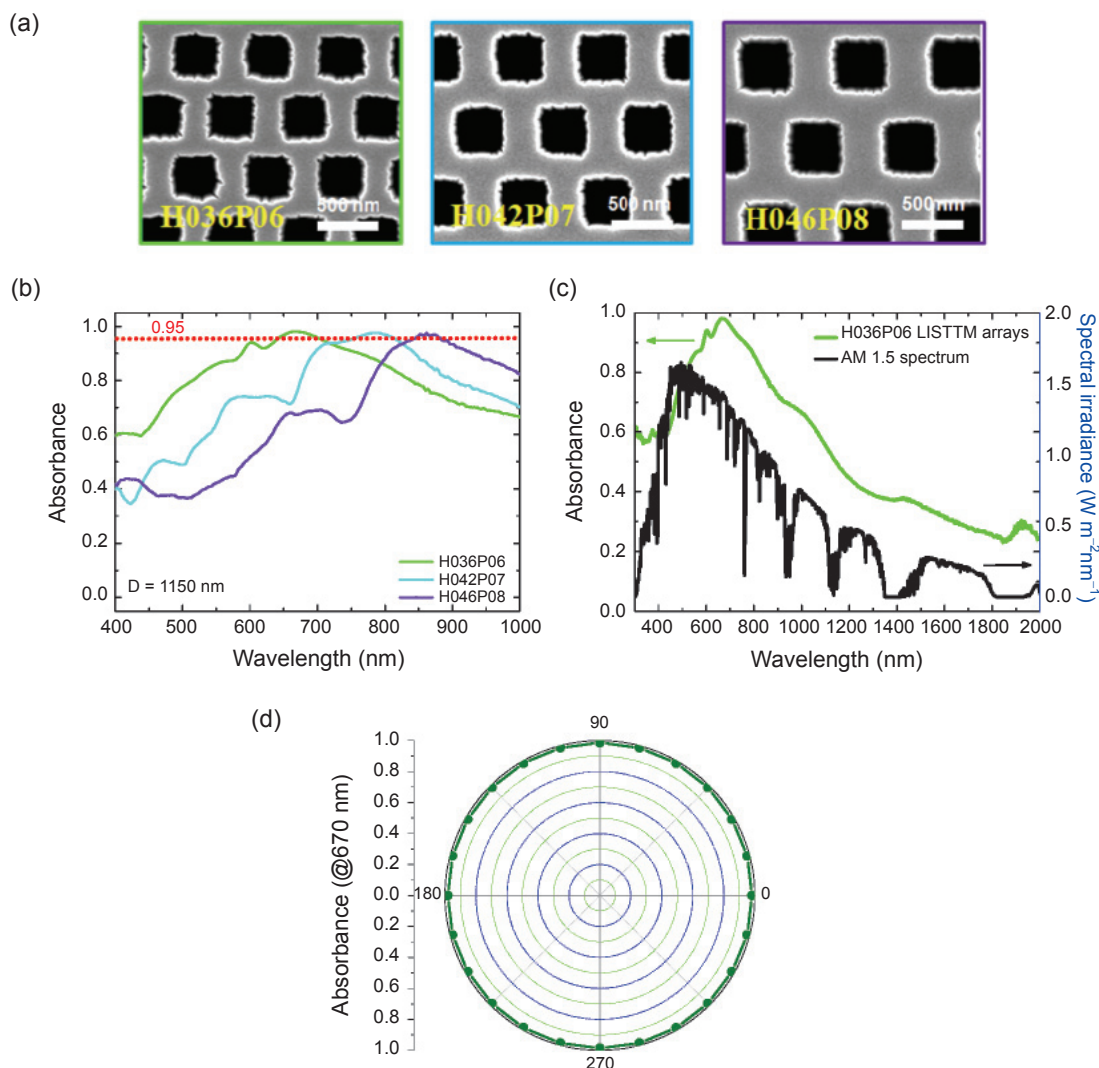


圖 4. (a) H036P06、H042P07、H046P08 三種不同尺寸結構之熱場發式顯微鏡上視圖。(b) H036P06、H042P07、H046P08 結構於紫外光至近紅外光之吸收頻譜。(c) H036P06 結構之吸收頻譜與太陽光照射地球表面之頻譜疊合。(d) H036P06 結構於不同偏振方向的入射光 (波長：670 奈米) 照射下之吸收特性。

收且對於入射光偏振方向不敏感之特性，將可以使得絕大部分之太陽光光能被此結構所吸收，以充分的回收太陽光之光能。

### 5. 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構之光熱特性

於本節中，我們將探討此種負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構所表現出的光熱特性，圖 5(a) 所示為量測此特性所使用的實驗架設示意圖，於此實驗中我們以氙燈做為光源 (能量密度：

$3 W cm^{-2}$ ) 分別照射於 50 奈米平坦之鋁金屬薄膜與負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構上，再以熱像儀分別紀錄此兩種樣品隨著時間於溫度上之變化，以探討此兩者間光熱特性之差別。50 奈米平坦之鋁金屬薄膜於寬波段間具有極高的反射 ( $> 90\%$ ) 與極低的穿透 ( $< 1\%$ )，故光能並無法充分地被吸收，如圖 5(b) 與圖 5(c) 所示，於照射三分鐘的時間下，平坦之鋁金屬薄膜的溫度僅到達  $51.2 ^\circ C$ ，相較之下，我們所製作的此種 H036P06 單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於寬波段中具有極佳的光吸

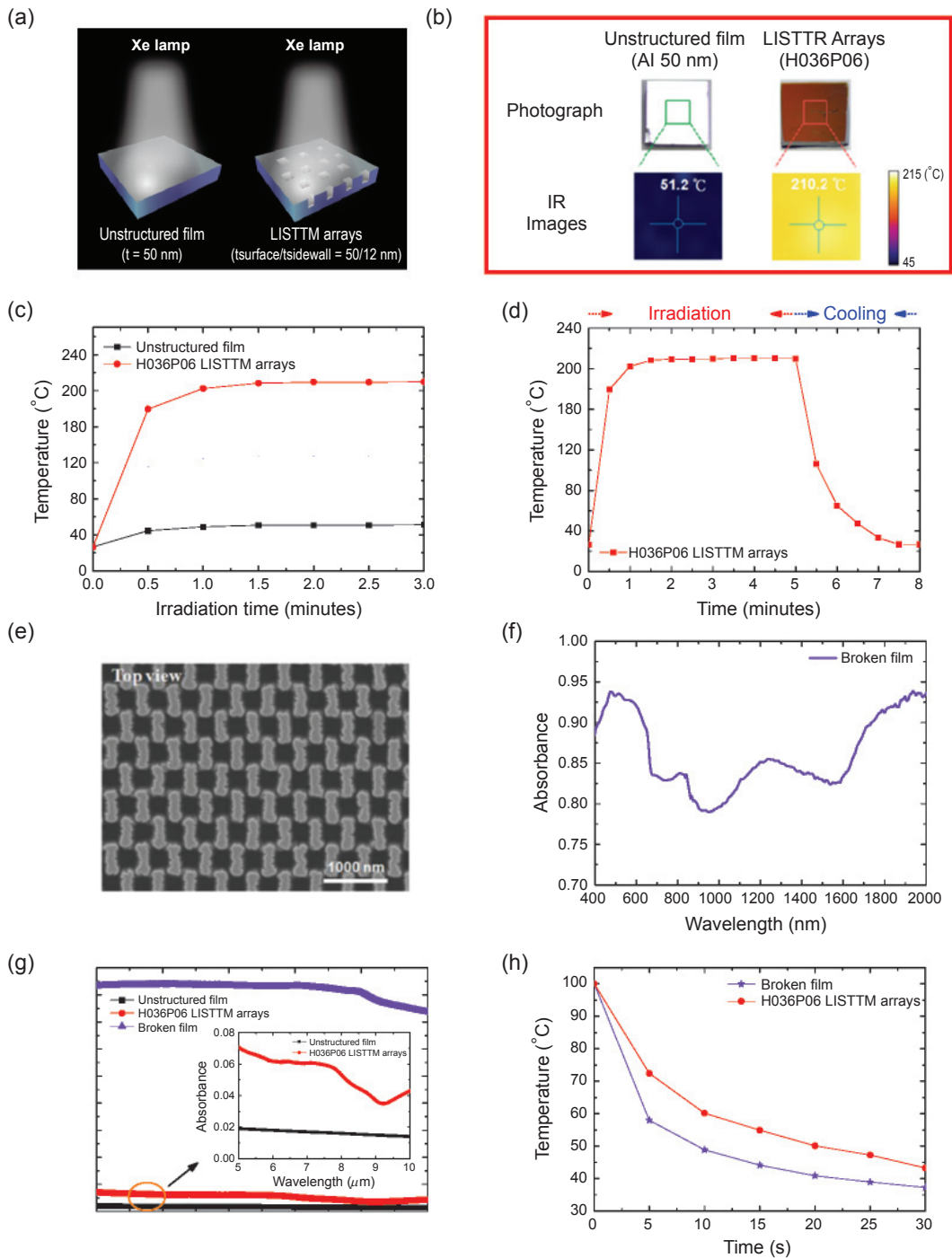


圖 5. (a) 量測樣品 (平坦鋁金屬膜與負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構) 光熱特性所使用之實驗架設示意圖。(b) 平坦鋁金屬膜與負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於照射氙燈光源 (能量密度:  $3 \text{ W cm}^{-2}$ ) 三分鐘後之普通影像與熱影像圖。(c) 樣品於照射氙燈光源時, 隨著時間以熱像儀紀錄其溫度之變化。(d) 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於空氣中光源關閉後隨著時間變化之降溫行為。(e) 破裂金屬膜結構之電子顯微鏡上視圖。(f) 破裂金屬膜結構於紫外光至近紅外光波段之吸收頻譜。(g) 破裂金屬膜結構、H036P06 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構、平坦鋁金屬膜於紅外光波段下之吸收 (放射率) 頻譜。(h) 破裂金屬膜結構與 H036P06 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於光源關掉後之溫度下降變化。

收能力，也因此，於極短的時間內溫度便會大幅度地上升至 210.2 °C，充分地體現出此結構具有極佳的光熱轉換特性。於本研究中，我們亦探討此結構於空氣中所呈現之降溫特性，如圖 5(d) 所示，當光源不再照射於此樣品上時，此結構隨著時間溫度將會持續的下降，且此溫度下降之趨勢符合單指數函數 (single-exponential function)，亦即代表著此時樣品溫度的下降主要來自於空氣對流帶走樣品上之熱能所主導，也因此，我們將可以用牛頓冷卻定律 (Newton's law of cooling) 來初步的估計此樣品於空氣中冷卻時之溫度<sup>(33)</sup>。接著，我們更進一步地探討樣品於紅外光波段下之放射率 (thermal emission) 差異對於其於降溫時之影響，在此我們特意製作出一種結構於極寬波段下皆具有高吸收之特性，如圖 5(e) 中的電子顯微鏡之上視圖所示，我們稱此種結構為破裂金屬膜 (broken film) 結構，此種破裂金屬膜 (broken film) 結構於紫外光至紅外光波段皆具有高於 80% 的吸收值，如圖 5(f) 與圖 5(g)，相較之下，於本研究中所提出的 H036P06 單層溝槽狀薄層鋁金屬結構於紅外光波段下表現出極低的放射率且其放射率值僅些微的高於平坦之鋁金屬膜，如圖 5(g)；此外，依據韋恩位移定律 (Wien's displacement law)，黑體之溫度與黑體輻射放射峰值之波長存在著特定的關係，當黑體輻射放射峰值波長若介於 5 至 10 微米之間，則所對應到之黑體溫度將介於 15 到 307 °C，換而言之，當黑體到達特定溫度後，將可以放出特定波段下之紅外光光能。

於了解此兩種結構於紅外光波段下所表現的光學特性後，我們將此兩樣品加熱至相同的溫度，並觀測破裂金屬膜結構與 H036P06 負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結構隨著時間的降溫表現，如圖 5(h) 所示，不難發現到在相同的量測環境中，含有破裂金屬膜結構之樣品的溫度下降得較快，這個結果證實了當一個結構或材料於紅外光波段下具有較高的放射率時，其所含有之熱能則較容易藉由熱放射之形式而散失，換而言之，我們所提出的負載效應所誘發之單層溝槽狀薄層鋁金屬結

構所含有的熱能不易藉由熱放射之形式而散失，因此，此種連續金屬薄膜結構將可以大幅度地吸收具有高光子能量之光能以產生熱能，而所產生之熱能將可以透過連續金屬薄膜來傳導與收集且不易藉由熱輻射之形式而散失。也因此，我們預期於本研究中所提出之結構將可以直接與光電元件進行整合，有效地運用於太陽光能回收與感測等相關運用之上。

#### 四、結論

一個實用的電磁波完美吸收體應該具備有寬波段高吸收、吸收波段可輕易調控、簡單的結構設計且易製作、對於入射光偏振方向不敏感等特性。於本研究中所提出的由負載效應所誘發之寬波段完美吸收體僅由單層溝槽狀薄層鋁金屬結構所建構，此結構將可以藉由表面電漿現象與共振腔效應於紫外光至近紅外光波段來達到高吸收、吸收峰值可調控、對於入射光偏振方向不敏感等特性；此外，縱使所設計之完美吸收體具有高吸收特性的波段介於紫外光至近紅外光之間，此種結構之孔洞寬度與吸收峰值發生之波長間的比值仍介於 0.4 至 0.5，亦即代表著此種結構之特徵尺寸於此設計波段下仍可保有數百奈米，大幅地降低了於製程上之難度。於本論文中，此負載效應所誘發之結構表現出的最大吸收值不但可高於 95% 以上，而其所表現出的寬波段高吸收頻譜更能符合太陽光能於地表之光譜輻照度 (AM 1.5) 分佈，如此寬波段高吸收且對於偏振方向不敏感之特性，以期於太陽光能回收之應用上有所助益。此外，本論文亦已證實此種由負載效應所誘發的單層溝槽狀薄層金屬結構具有極佳的光熱轉換能力且於紅外光波段下表現出極低的熱放射率，也因此，此結構將可充分的吸收具有高光子能量之紫外光、可見光與近紅外光以產生熱能，而後可藉由連續金屬薄膜層將熱能有效的傳導與收集，並防止所產生的熱能藉由熱輻射之形式而散失，如此便可充分的回收與利用光能，以期於太陽光能回收利用等相關領域應用上有所助益。

## 參考文獻

1. T. V. Teperik, F. J. G. D. Abajo, A. G. Borisov, M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, Y. Sugawara, J. J. Baumberg, *Nat. Photonics*, **2**, 299 (2008).
2. J. W. Schwede, I. Bargatin, D. C. Riley, B. E. Hardin, S. J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R. T. Howe, Z.-X. Shen, N. A. Melosh, *Nat. Mater.*, **9**, 762 (2010).
3. A. Lenert, D. M. Bierman, Y. Nam, W. R. Chan, I. Celanovic, M. Soljacic, E. N. Wang, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 126 (2014).
4. K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, H. A. Atwater, *Nat. Commun.*, **2**, 571 (2011).
5. C. Wang, S. Yu, W. Chen, C. Sun, *Sci. Rep.*, **3**, 1025 (2013).
6. K.-T. Lin, H.-L. Chen, Y.-S. Lai, C.-C. Yu, *Nat. Commun.*, **5**, 3288 (2014).
7. M. Diem, T. Koschny, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B.*, **79**, 033101 (2009).
8. X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, W. J. Padilla, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 045901 (2011).
9. N. I. Landy, C. M. Bingham, T. Tyler, N. Jokerst, D. R. Smith, W. J. Padilla, *Phys. Rev. B.*, **79**, 125104 (2009).
10. A. P. Hibbins, W. A. Murray, J. Tyler, S. Wedge, W. L. Barnes, J. R. Sambles, *Phys. Rev. B.*, **74**, 073408 (2006).
11. A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Nature.*, **492**, 86 (2012).
12. J. A. Bossard, L. Lin, S. Yun, L. Liu, D. H. Werner, T. S. Mayer, *ACS Nano.*, **8**, 1517 (2014).
13. M. G. Nielsen, A. Pors, O. Albrektsen, S. I. Bozhevolnyi, *Opt. Express.*, **20**, 13311 (2012).
14. N. Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, H. Giessen, *Nano Lett.*, **10**, 2342 (2010).
15. H.-T. Chen, W. J. Padilla, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, A. J. Taylor, R. D. Averitt, *Nature.*, **444**, 597 (2006).
16. C. Haäggglund, G. Zeltzer, R. Ruiz, I. Thomann, H.-B.-R. Lee, M. L. Brongersma, S. F. Bent, *Nano Lett.*, **13**, 3352 (2013).
17. X. Xiong, S.-C. Jiang, Y.-H. Hu, R.-W. Peng, M. Wang, *Adv. Mater.*, **25**, 3994 (2013).
18. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, *Nature.*, **391**, 667 (1998).
19. W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature.*, **424**, 824 (1998).
20. H. Gao, J. Henzie, T. W. Odom, *Nano Lett.*, **6**, 2104 (2006).
21. L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1114 (2001).
22. T. H. Reilly, J. van de Lage, R. C. Tenent, A. J. Morfa, K. L. Rowlen, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243304 (2008).
23. Y.-M. Chi, H.-L. Chen, Y.-S. Lai, H.-M. Chang, Y.-C. Liao, C.-C. Cheng, S.-H. Chen, S.-C. Tseng, K.-T. Lin, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 935 (2013).
24. K.-T. Lin, H.-L. Chen, Y.-S. Lai, Y.-M. Chi, T.-W. Chu, *ACS Appl. Mat. Interfaces.*, **8**, 6718 (2016).
25. M. W. Knight, L. Liu, Y. Wang, L. Brown, S. Mukherjee, N. S. King, H. O. Everitt, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.*, **12**, 6000 (2012).
26. M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, N. J. Halas, *ACS Nano.*, **8**, 834 (2014).
27. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, (1997).
28. C. J. Mogab, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.*, **124**, 1262 (1977).
29. F. Karouta, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **47**, 233501 (2014).
30. C. Hedlund, H.-C. Blom, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **12**, 1962 (1994).
31. M. Quirk, *Semiconductor Manufacturing Technology*, Prentice Hall, (2001).
32. I. Beinglass, M. Naik, *Thin Solid Films.*, **320**, 35 (1988).
33. M. Virk, K. Xiong, M. Svedendahl, M. Kall, A. B. Dahlin, *Nano Lett.*, **14**, 3544 (2014).



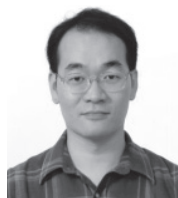
林耕德先生為國立台灣大學材料科學與工程學系博士，現為國立台灣大學材料科學與工程學系博士後研究員。

Keng-Te Lin received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He is currently a postdoctoral research fellow in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.



陳學禮先生為國立台灣大學光電工程研究所博士，現任國立台灣大學材料科學與工程學系教授。

Hsuen-Li 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.



賴宇紳先生為國立清華大學電子工程研究所博士，現任國家奈米元件實驗室研究員。

Yu-Sheng Lai received his Ph.D. in electronics engineering from National Tsing Hua University. He is currently a researcher in the National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



游振傑先生為國立台灣大學材料科學與工程學系博士，現為台灣積體電路公司開發部工程師。

Chen-Chieh Yu received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He is currently a R&D engineer in tsmc.



李仰淳先生為國立台灣大學材料科學與工程學系博士，現為國防替代役役男。

Yang-Chun Lee received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He currently serves Defense Industry Reserve Duty System, Taiwan.



蘇寶勻小姐為國立台灣大學材料科學與工程學系碩士。

Pao-Yun Su received her M.S. in materials science and engineering from National Taiwan University.



顏妤庭小姐為國立台灣大學材料科學與工程學系碩士。

Yu-ting Yen received her M.S. in materials science and engineering from National Taiwan University.



陳博義先生為國立台灣大學材料科學與工程學系碩士。

Bo-Yi Chen received his M.S. in materials science and engineering from National Taiwan University.