

掃描探針微影術之機制介紹

自掃描探針顯微儀問世後，由於它們檢測固體表面的功能與製作細微結構的能力為其他工具所望塵莫及，所以在追求「小而美」的過程中，掃描探針顯微儀一直是個從未缺席的角色。本文介紹幾種常見的，以掃描探針顯微儀為工具的微影術背後的主宰機制。從無外加場的交互作用力開始，到使用率最高的高電場效應、能引起化學鍵斷裂的電子近接效應，到最具應用性的電化學機制。

羅榮立

一、前言

掃描探針顯微術 (scanning probe microscopy, SPM) 泛指具有掃描動作及微細針頭的顯微技術。一般指的是掃描穿隧顯微術 (scanning tunneling microscopy, STM)、原子力顯微術 (atomic force microscopy, AFM) 及掃描近場顯微術 (scanning near-field optical microscopy, SNOM)。而掃描探針微影術 (scanning probe lithography, SPL) 則是以 SPM 為工具，製作各種細微結構的技術。這類技術所能達到的範圍小至原子尺寸 (0.1 nm)，大至微米 (μm) 級，在這個數量級高達四的範圍中，有著不同的微影機制存在。本文所討論的 SPL 不包含 SNOM。

二、探針與表面的交互作用

在未進入微影術機制介紹前，先檢視探針與樣

品表面在無偏壓存在下的交互作用。這裡面最基本的參數是探針與表面的距離。在此定義為最前端的探針原子核與表面原子核間的距離，以 R 表示。不同的 R 代表有不一樣的交互作用形式，對微影術的影響也就不同。交互作用最直覺也最容易量測的物理量就是作用力。另外，須列入考慮的是交互作用對兩作用體產生的改變，此改變為兩作用體原子的波函數因互相接近而產生的變化，以材料學的觀點可視為形變 (deformation) 的產生。在 R 很小時，此效應尤其明顯。

作用力依 R 的不同可分成三類，距離最近的是由原子核間產生的靜電排斥力。次近距離的是吸引力，有共振力 (resonance force) 及化學力 (chemical force) 的名稱。因其來自針尖原子與表面原子間化學鍵的形成。最遠的是凡德瓦 (van de Waals) 力，是一種較複雜的長程力，由原子瞬間形成的電偶極矩 (electric dipole moment) 與空間中電場作用產生。離子 - 原子間的凡德瓦力比原子 - 原子間的大約一個數量級。在排斥力與共振力間有一作用力為零的距離 - 平衡點距離，以 R_0 表示， $R_0 = 2 - 2.5 \text{ \AA}$ ，比一般金屬原子間的最近鄰距離 $2.5 -$

羅榮立先生為國立台灣大學物理博士，現任國立清華大學物理系助理教授。

3.0 Å 稍小⁽¹⁾。接觸式 AFM 的操作範圍在 $R < R_0$ ，而一般的 STM 與超高真空中具有原子解析度的非接觸式 AFM⁽²⁾，則在 $R = 3 - 7 \text{ Å}$ 的共振力範圍中。共振力與 R 約呈指數衰減關係⁽³⁾，但在絕緣探針或絕緣樣品時，共振力為零，故在此類實驗中實際的作用力只有排斥力與凡德瓦力。

在 R_0 附近的作用力對探針與表面產生的形變使得由控制探針高度的壓電材料 (piezo) 測得的 R 值與實際值不符。由於探針原子相對於表面原子有較小的最近鄰數目 (可視探針為一維結構)，在探針上產生的形變尤其明顯。近期的理論模擬研究顯示由作用力產生的形變是使 STM 在金 (111) 最密堆積表面上得到高解析度影像的原因⁽⁴⁾。

以凡德瓦力控制 R 是非接觸式 AFM 的操作範疇。但影響凡德瓦力的因素很多，使得在決定何項因素是主因時顯得困難。除了探針及表面的幾何形狀與吸附物的吸附程度外，更與探針、表面及其間介質的材料性質息息相關。慎選 AFM 的材料與操作環境可使得凡德瓦力是吸引力、排斥力或為零⁽⁵⁾。

三、微影術機制

微影術指的是對表面進行修飾 (modification)。依尺寸可分成具原子解析度的修飾 (又名原子操縱術) 及非原子尺寸加工。前者對工作環境有嚴格的限制，除少數的表面如石墨、金及雲母 (mica) 在大氣常溫下仍保有原子解析度外，一般需在超高真空及低溫下進行，對環境變數才能有效地控制，故偏向於基礎機制的探討。而後者則無此限制，以應用考量為重，故在常溫常壓下以追求越小的加工尺寸為目標。在此介紹幾種常見的修飾方法與其機制。

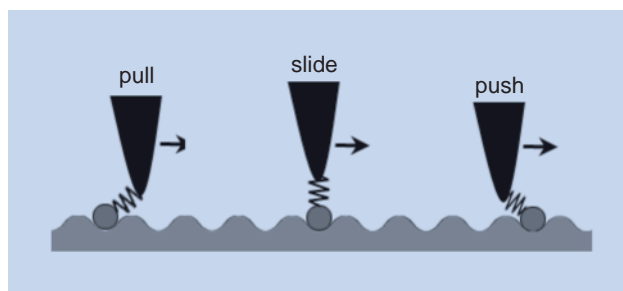
1. 作用力搬遷法

利用探針與表面不同距離的作用力搬遷表面的吸附粒子，進行原子操縱。著名的例子有 Xe 原子排成的「IBM」字樣⁽⁶⁾，鐵原子形成的量子圍欄 (quantum corrals)⁽⁷⁾ 及近藤 (Kondo) 效應之量子幻象 (quantum mirage)⁽⁸⁾。近來更可在室溫下對大分子進

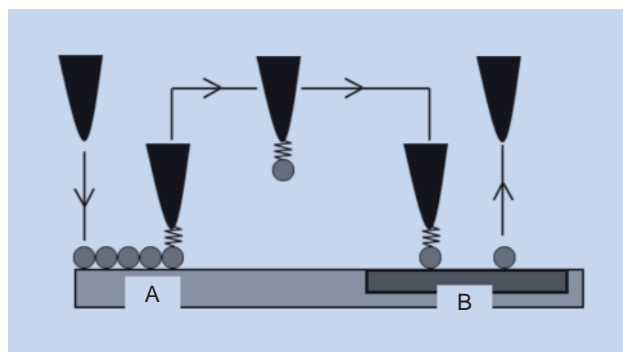
行平面操縱⁽⁹⁾，也可以在低溫下將兩個吸附的 C_6H_5 分子搬遷靠近以產生反應，形成新的合成分子 $C_{12}H_{10}$ ⁽¹⁰⁾。此法的關鍵點在於吸附粒子對探針及基板表面兩作用力在環境熱能下的抗衡。平面搬遷吸附粒子有拉、滑及推的方式，如圖 1(a) 所示。拉動或滑動吸附粒子時探針分別置於粒子的前方及上方，利用吸引力搬遷粒子。而推則是用探針在粒子後方的排斥力推動粒子。如在表面上存在不同性質的區域，可利用其與吸附粒子間凡德瓦吸引力的差異對粒子進行垂直方向的升降，如圖 1(b) 所示。圖中凡德瓦吸引力大小為：B 表面 - 吸附粒子 > 探針 - 吸附粒子 > A 表面 - 吸附粒子。

2. 高電場效應

SPM 微影術中最常使用的方法是在探針與表面間施以電壓脈衝 (pulse)。如以平行板近似探針與



(a)



(b)

圖 1. (a) 以作用力進行平面搬遷吸附粒子的拉、滑及推方式。(b) 以凡德瓦力對吸附粒子進行垂直與平移的搬遷示意圖。凡德瓦吸引力大小為：B 表面 - 吸附粒子 > 探針 - 吸附粒子 > A 表面 - 吸附粒子。

表面，其間的電場 = 電壓 / 距離，故提高電壓等於增強電場。由於距離相當小，1 V 的偏壓就能形成 0.1 - 1 V/Å (10⁹ - 10¹⁰ V/m) 的電場。高電場效應的研究已在場離子顯微術 (field ion microscopy, FIM) 進行數十年。同樣具有原子解析能力的 FIM 與 SPM 在結構上有相似之處，而不同點在於 FIM 研究的對象是探針最前端一層的原子層，探針與表面 (FIM 的表面是用於呈像的螢幕) 的距離在 10 公分的數量級，且呈像的機制也不同。在 FIM 中，加在探針的電場夠大時就能將針尖的原子蒸發出來，稱為場蒸發 (field evaporation)。場蒸發機制常被引用於解釋 SPM 的微影結果。而 SPM 與 FIM 最大的不同處在於針尖與表面的距離在 10 Å 以內，故要以 FIM 的場蒸發理論解釋 SPM 結果必須對 FIM 場蒸發理論進行修改。修改的研究已由 FIM 的專家鄭天佐院士於 1991 年發表⁽¹¹⁾。在此略述於下。

FIM 場蒸發是將針尖原子以正離子形式蒸發出來。但在 SPM 中由於針尖與表面 (視為兩個電極) 相當接近，蒸發的離子可在兩個電極間轉移 (transfer)。其物理圖像是一個離子在電場下與兩個電極的交互作用，此兩電極間的電場是實驗可控制

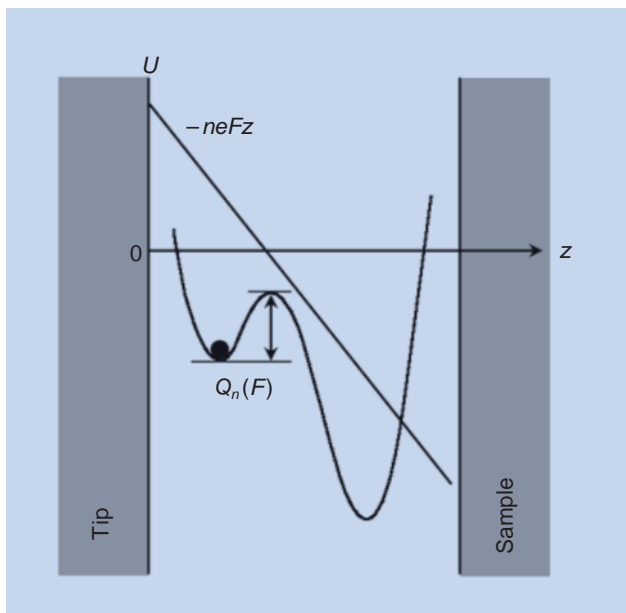


圖 2. SPM 探針上施加正偏壓時，正離子在探針與表面間的位能圖。

的參數。離子的位能圖如圖 2 所示。針尖離子在克服能障 $Q_n(F)$ 後就可到達表面。 $Q_n(F)$ 與離子的價數 n 及電場 F 有關。 F 越大， $Q_n(F)$ 越小。當電場增加時，最低 $Q_n(F)$ 的 $+n$ 離子就被蒸發出來。此 F 稱為 $+n$ 離子的場蒸發電場。場蒸發電場隨針尖與表面的距離縮小而變小。在 FIM 中由於場發射 (field emission) 電子的電場 (約 0.3 V/Å) 小於一般金屬的場蒸發電場 (約 0.5 - 0.6 V/Å)，在場蒸發負離子形成前，大量場發射電子產生的熱足以熔毀針頭，故在 FIM 中負離子場蒸發無法產生。

在 SPM 中由於穿隧電子只侷限於非常小的區域產生，且由於脈衝電壓持續的時間很短，所以產生的熱不致熔毀針尖，使負離子場蒸發可以發生。對大部分金屬，形成正離子的場蒸發電場較低。對鍵結較弱的金屬趨於形成 +1 價離子，較強鍵結的金屬則形成 +2 或 +3 價離子。鹼金屬、Au、C 及吸附的鈍氣原子則是形成負離子，如 Au^{2-} 及 Si^{2-} ⁽¹²⁾。圖 3 是在超高真空下，使用鎢針在矽 (111)7×7 表面製作一張比例約 10⁻²⁵ 的台灣地圖⁽¹³⁾。-4.0 V 及 20 ms 的電壓脈衝施加在矽表面上，矽原子以負離子形式蒸發出來，在表面上留下凹坑 (crater)。離子的極性關係到場蒸發的方向，故在用場蒸發機制解釋 SPM 微影結果必須考慮材料的特性。工作環境也是另一因素。

除場蒸發外，另一高電場效應是電場梯度引致的表面擴散 (field-gradient-induced surface diffusion)。當探針與表面間形成電場 $F(r)$ 時，原子在表面上的能量

$$U(r, F) = U(r, 0) - \mu F(r) - \alpha F^2(r)/2$$

$U(r, 0)$ 是沒有電場的能量， μ 是原子的電偶極矩 (electric dipole moment)，而 α 則是極化率 (polarization)。由於針尖下的電場較大，造成針尖下方區域能量較低，如圖 4 所示，致使表面原子向此區域靠攏。這樣的表面擴散運動也發生在探針表面，驅使探針表面原子向針尖方向運動。由於 $U(r, F)$ 的主項是 $\alpha F^2(r)/2$ ，所以場致表面擴散運動與電場的極性無關。此效應也被應用於原子操縱術上⁽¹⁴⁾。

SPM 最大的特徵在於針尖與表面的距離相當

小， $< 10 \text{ \AA}$ ，如此小的間隔中形成高電場往往造成不只一種效應的出現。脈衝電場形成時穿隧電流大幅增加，因而產生熱。熱最直接的效應就是熱膨脹，而熱也造成鍵結的減弱，最明顯的是表面預熔 (pre-melting) 現象發生在熔點的 $1/3 - 1/2$ 處。在近似一維系統的針尖，此現象在更低溫發生。當探針與表面原子的鍵結減弱又受到靜電拉力時，更加劇它們的形變。這兩項熱效應加上場致表面擴散運動使得針尖與表面在脈衝電場作用時造成機械式接觸 (mechanical contact)，或是所謂的跳接 (jump-to-contact) 現象的產生⁽¹⁵⁾，形成熱熔接頸。在脈衝結束後熱熔接頸斷裂，在表面留下斷裂痕跡。其形狀與探針及樣品的材料性質有關。如用金探針在超高真空中，金表面可形成凸丘 (mounds) 及凹坑。但在大氣或液體中則有相當大的差異存在⁽¹⁶⁾。

3. 電子近接效應

用電子當微影術的工具是因為電子在打擊某些表面時會引起打擊部位發生化學變化。具體的表現就是化學鍵的斷裂。SPM 能產生不同形式的電子。當探針與表面的距離在穿隧範圍外，升高偏壓可使其間的電場達到足以產生場發射電子。另一種

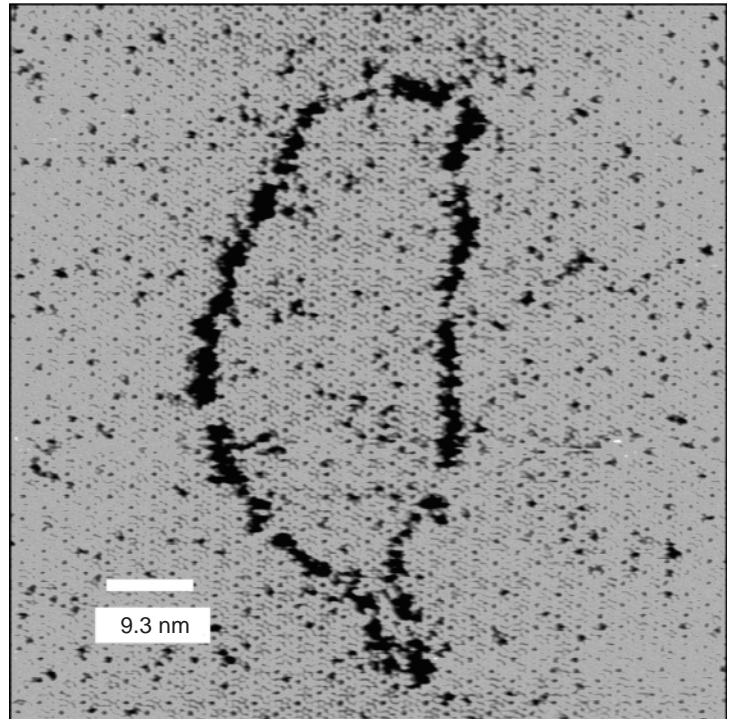


圖 3. 以 -4.0 V ， 20 ms 的電壓脈衝施加在 $\text{Si}(111)-7\times 7$ 表面形成比例 $\sim 10^{-25}$ 的台灣地圖。⁽¹³⁾

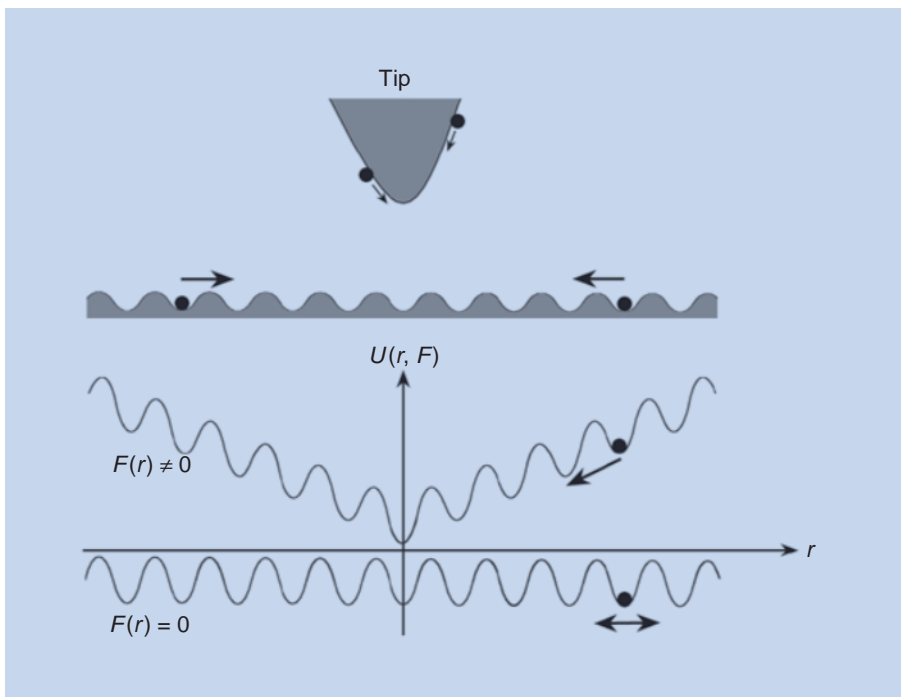


圖 4. 電場梯度引致表面擴散的示意圖。

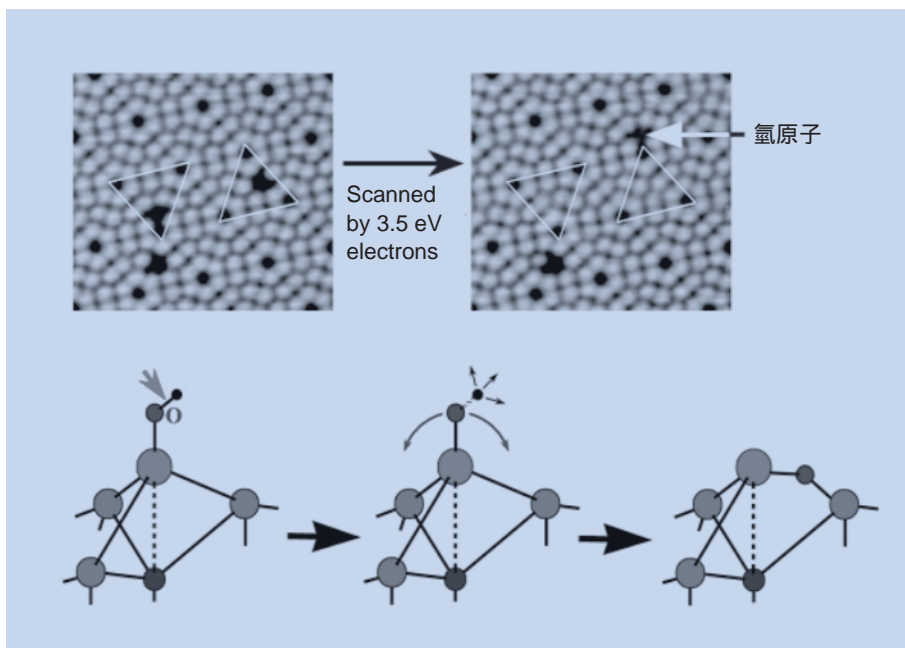


圖 5. 左上圖兩個三角形內的黑點是由矽原子吸附 OH 形成，經 3.5 eV 的穿隧電子掃描後 OH 鍵斷裂，右三角形內的氫原子吸附到鄰近的矽原子上，形成新的黑點。而氧原子則與原先吸附位置的矽原子形成亮點。整個過程的原子模型圖如下所示。

是 SPM 特有的穿隧電子。這些電子在進入表面時也會引發化學鍵斷裂的反應。但有別於其他的電子，穿隧電子打擊的區域非常局部化。圖 5 顯示在室溫的 Si(111)-7×7 表面上，吸附在最上層矽原子的 OH (STM 影像呈黑點)，經 3.5 eV (表面的偏壓是 +3.5 V) 的穿隧電子掃描後，造成 O - H 鍵的斷裂，H 飛離原先吸附的位置進入真空中或吸附到探針上或降落到附近的表面上。而 O 原子則在原處與矽原子形成亮點。由於近接效應 (proximity effect)，穿隧電子在掃描化學鍵時，打斷的成功率很高。以圖 5 的例子，掃描第一次後約有 80% 的 O - H 鍵被打斷。

最常見的微影例子是用能量較高的穿隧電子打擊已被氫原子鈍化的 Si(100) 表面。此鈍化的表面因為原先未鍵結的矽單鍵全部與氫原子鍵結，所以表面性質相當穩定、不活潑。但用 8 eV 的穿隧電子可將 H - Si 鍵打斷⁽¹⁷⁾，使 H 原子脫離，形成原子級且性質活潑的結構。此時曝放有機金屬氣體如 Fe(CO)₅，可使金屬沉積 (deposition) 到這些活潑的結構上⁽¹⁸⁾。另一種電子微影術是用場發射電子或穿隧電子解離探針與表面間的有機金屬氣體，不具揮發性的分解物直接沉積到表面上，形成奈米結構⁽¹⁹⁾。常用的電阻膠 (resist) 微影法也是基於電子打擊產生化學變化的原理。

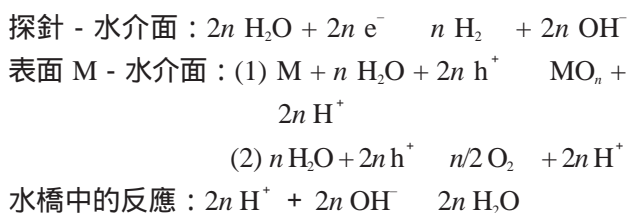
4. 電化學機制

有別於超高真空系統中的微影術，液體 - 固體介面的微影術由於介面形成的條件較容易也較接近自然環境，其應用性不言而喻。液體 - 固體之 SPM 微影術只是將真空或氣體換成液體環境，而溶液中的離子或分子則是微影術的主角，所以基本上是屬於電化學的領域。故在電解液中的 SPM 名之為掃描電化學顯微術 (scanning electrochemical microscopy, SECM)。這是因為在 SECM 中的環境較複雜，若要有良好的解析度必須精確地控制探針與電解液以及電解液與表面間的電位差，故在 SECM 中除了有探針與表面兩個電極外，另有兩個電極以獨立控制探針與表面的電位⁽²⁰⁾。應用 SECM 製造奈米結構最常見的三種機制是蝕刻 (etching)、沉積及陽極氧化 (anodic oxidation) 反應。

電化學蝕刻反應是利用表面與探針間的電場加強電解液中易使表面產生溶解的離子之反應能力，使在探針下方的表面產生局部溶解，形成蝕刻圖樣。如稀釋的氫氟酸溶液與矽 (100) 面⁽²¹⁾、HClO₄ 及 CuSO₄ 溶液與銅基板⁽²²⁾。而電化學沉積法，尤其是金屬的沉積則使用較間接的方法：將探針的電位調低於電解液，使其中的金屬陽離子先沉積到探針上，再利用不同的方法使這些金屬轉移到表面上。

方法之一是以脈衝電壓方式反轉探針上的電位高於電解液，使沉積在探針的金屬離子溶解到電解液中⁽²³⁾，由於針尖與表面的距離短，在針尖部分的金屬離子得以沉積到表面上。形成的結構尺寸與針尖幾何形狀有很大關係。第二個是使用機械式接觸法⁽²⁴⁾，脈衝電壓加在控制探針高度的壓電材料上(z-軸)，使其瞬間伸長與縮回，伸長時的探針在輕微觸及表面後留下沉積金屬。此法在其他的工作環境也有使用，稱為 z-pulse 方法。

常溫常壓的大氣下，在探針與樣品表面上會形成一層水膜。當探針靠近表面，由於毛細(capillary)作用，在探針與表面間形成「水橋」連接探針與表面。當探針(負電壓)與表面(正電壓)形成高電場，探針-水及水-表面的兩個介面間產生電化學反應⁽²⁵⁾：



表面因此形成氧化物 MO_n 的過程稱為場致 (field-induced) 陽極氧化反應。由於半導體及金屬氧化物有特殊的應用性質，故用場致氧化形成奈米結構有相當高的應用價值。清華大學物理系果尚志教授的研究群在矽、氮化矽及氮化鈦表面上的場致氧化研究已有很好的成果⁽²⁶⁾。

同樣利用大氣中形成的水橋，但不涉及電化學反應步驟的微影術稱為「dip-pen」微影術⁽²⁷⁾。將 AFM 探針浸入含有金屬離子(如 Au) 或大分子(如 ODT) 的溶液中，取出探針乾燥後，探針上即覆蓋金屬或大分子。在大氣下，探針表面的水膜中就會溶有這些金屬或大分子。這些金屬或大分子就藉由水橋沉積到表面上形成奈米結構。結構的尺寸與大氣的相對濕度(水橋形成的來源)及描寫速度有關。其微影型態就如同毛筆寫字，墨汁是溶有金屬或大分子的水，而毛筆就是探針，表面就相當於紙。同樣都是利用水的毛細作用原理。值得注意的是，此項技術使用的是水溶液且沒有電場存在探針

與表面間，不至於對水溶液中的分子產生破壞，所以在生命科學技術上已有初步的應用⁽²⁸⁾，是奈米科技與生物科技結合的好例子。

四、結論

SPM 微影術雖具有獨特的微影功能，但有許多出自其本身結構的缺點。其中以速度慢及重複率低最需要改善。速度慢是因單一探針的微影過程是序列 (series) 形式，而不是像多針頭才能達到的平行 (parallel) 形式。重複性差在應用上會造成不穩定性，可能的原因來自多重微影機制同時產生或對環境變數的控制性不佳。奈米結構的穩定性是目前一致追求的目標，穩定的結構必須克服光、電、熱及磁的考驗。尤其是熱，這部分與微觀的表面動力學息息相關。

奈米科技與生物科技號稱是進入二十一世紀的尖端科技。它們同樣是根基於對奈米世界的了解與掌控，生物科技是「小」而「數目龐大」，奈米科技則只是「小」這部分，故奈米科技可說是生物科技的前驅，奈米科技的成熟將代表生物科技另一個里程的開始。

參考文獻

1. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., New York: Wiley, 24 (1996).
2. M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Guntherodt, *Science*, **291**, 2580 (2001).
3. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, New York: Oxford University Press, Ch.7 and Ch.8 (1993).
4. W. A. Hofer, A. J. Fisher, R. A. Wolkow, and P. Grutter, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 236104 (2001).
5. U. Hartmann, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Wiesendanger, R. and Guntherodt, H.-J., eds., Berlin: Springer-Verlag, Ch. 12 (1993).
6. D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524 (1990).
7. M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science*, **262**, 218 (1993).
8. H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature*, **403**, 512 (2000).
9. T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim, *Science*, **271**, 181 (1996).
10. S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder, *Phys. Rev.*

- Let.*, **85**, 2777 (2000).
11. Tien T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **44**, 13703 (1991).
 12. N. M. Miskovsky, C. M. Wei and Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2427 (1992); N. M. Miskovsky and Tien T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **46**, 2640 (1992).
 13. 羅榮立, 國立台灣大學博士論文 (1997).
 14. J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Science*, **254**, 1319 (1991); L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, *Science*, **251**, 1206 (1991).
 15. U. Landman and W. D. Luedtke, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Wiesendanger, R. and Guntherodt, H.-J., eds., Berlin: Springer-Verlag, Ch. 9 (1993).
 16. T. T. Tsong and C. S. Chang, *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **34**, 3309 (1995).
 17. T.-C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, Ph. Avouris, and R. E. Walkup, *Science*, **268**, 1590 (1995).
 18. D. P. Adams, T. M. Mayer, and B. S. Swartzentruber, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2210 (1996).
 19. F. Thibaudau, J. R. Roche, and F. Salvan, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 523 (1994).
 20. H. Siegenthaler, *Scanning Tunneling Microscopy II*, Wiesendanger, R. and Guntherodt, H.-J., Eds. Berlin: Springer-Verlag, Ch. 2 (1992).
 21. R. M. Nyffenegger and R. M. Penner, *Chem. Rev.*, **97**, 1195 (1997).
 22. R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, and G. Ertl, *Science*, **289**, 98 (2000).
 23. W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.*, **87**, 7007 (2000).
 24. D. M. Kolb, R. Ullmann, and T. Will, *Science*, **275**, 1097 (1997).
 25. H. Bloes, G. Staikov, and J. W. Schultze, *Electrochimica Acta*, **47**, 335 (2001).
 26. 果尚志, 工業材料雜誌, **173**, 111 (2001).
 27. B. M. Maynor, Y. Li, and J. Liu, *Langmuir*, **17**, 2575 (2001); R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).
 28. S. J. Park, T. A. Taton, and C. A. Mirkin, *Science*, **295**, 1503 (2002).