

多次諧波成像－奈米級材料性質成像技術

HarmoniX™ – Nanoscale Material Property Mapping

陳彥甫、曾增吉、謝佳哲、張家榮

Yen-Fu Chen, Cliff Tseng, J. J. Hsieh, Mark Chang

多次諧波成像是一種建立在原子力顯微術輕敲模式下的表面材料性質量測技術，它能夠在掃描表面形貌的同時，同步擷取表面的黏彈性質影像。相較於其他技術，多次諧波成像具有非破壞性量測、即時、高解析度與接近定量等優點。藉由量測側向高頻諧波訊號，將頻域訊號轉為力曲線，再依此重組出彈性、黏滯力等表面性質影像，並利用特殊設計的探針來增加訊噪比。相較於另一種以輕敲模式為基礎的相位影像，多次諧波成像能在一樣解析度的情況下，提供黏彈性的定量量測結果，也不會因為不同的作用力而影響影像對比。

HarmoniX is one of surface material property measurement technology based upon tapping mode AFM. While scanning the surface topography, it captures elasticity and adhesion simultaneously. Comparing with other technology, HarmoniX has advantages of non-destructive, real time, high resolution and quantitative measurement. By measuring torsional multiple harmonics, the frequency-domain signals could be transformed into force curve signal, and the surface property mapping of elasticity and adhesion could be reconstructed. Special-designed probes are also used to increase the S/N ratio. Comparing with phase image, which is also based upon tapping mode AFM, HarmoniX provides quantitative result of viscoelasticity at the same resolution, and the image contrast remains the same while applying different measuring force.

一、多次諧波成像簡介

1. 原子力顯微鏡量測材料性質的新模式

一直以來原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 常被用來量測材料性質，從力曲線 (force curve)、力曲線三維成像 (force volume)、奈米壓印 (nanoindenting)、到力調變 (force modulation) 與相位影像 (phase imaging) 等。藉由將

原子力顯微鏡的探針接觸材料表面，可以得到剛性、硬度與黏彈性等材料性質。原子力顯微鏡在高解析與低作用力上有其獨特的優勢，能夠量測軟材料、薄膜及小顆粒等特殊樣品。多次諧波成像在原子力顯微鏡的基礎上，延續了輕敲模式 (tapping mode) 的特點，也就是在高速、高解析的掃描下，能夠保持非破壞性、低作用力的掃描品質，雖然接觸模式 (contact mode) 的力曲線較輕敲模式的相位

影像容易分析，但輕敲模式仍保有低作用力、零側向力及方便快捷等優點。最近 Sahin (Rowland Institute, Harvard University) 的研究顯示，藉由量測原子力顯微鏡探針懸臂側向扭矩的振幅 (torsional amplitude)，可以得到輕敲模式的多次諧波訊號，並藉此解出探針敲擊表面時的作用力變化，這就是多次諧波成像技術的基礎原理。

多次諧波成像顯微術能夠以高解析度量測材料性質，例如彈性。一般而言，原子力顯微鏡影像的解析度決定於探針與樣品的接觸面積。相對於奈米壓印與力曲線三維成像技術，多次諧波成像藉由降低樣品變形來提升解析度；此方法也降低了探針跟樣品的接觸面積。由於變形量小，側向力又因輕敲模式的關係可以忽略，所以對樣品的影響也是最少的。同時，小的變形量也降低了基材效應 (substrate effect) 對薄膜硬度的影響。另外，訊號擷取率也遠大於奈米壓印與力曲線三維成像技術。

2. 在輕敲模式下操作

多次諧波成像顯微術是一種跟 AFM 輕敲模式同步擷取訊號的新應用模式。藉由量測輕敲模式在側向的多組諧振訊號，可以得到輕敲表面時探針與樣品間的作用力變化 (力曲線)。如果選擇正確倍頻的單諧振訊號，可以得到跟輕敲模式相同解析度 (約 5 nm) 的材料性質影像；而多組諧振訊號經組合後，由頻域 (frequency domain) 轉換為時域 (time domain)，可以得到力曲線的訊號。藉由每個掃描點的即時力曲線分析，讓多次諧波成像顯微術能提供高解析度、快速以及大範圍的彈性性質量測。

多次諧波成像顯微術造成樣品的變形量約與大作用力的輕敲模式相當。輕敲模式的相位影像有時能提供跟多次諧波成像近似的影像，但是相位影像的對比主要來自於探針的能量損失 (energy dissipation)，包含表面黏彈性變化的影響。如果樣品表面只有彈性變化，那相位影像不會有明顯的對比，只有當彈性變化造成能量損失的變化，例如接觸面積的變化造成黏滯性的變化，才能從相位影像中看出彈性的差異。相反地，多次諧波成像顯微術對於針尖的作用力很靈敏，可以在輕敲模式的速度下得到力曲線中的所有資訊，包括彈性、黏滯力與

能量損失等，不像相位影像只能得到一個綜合的結果。不過受限於頻寬，訊號會有些濾波後的效果。

多次諧波成像使用的探針其針尖位於懸臂末端的一側，能夠幫助量測高頻諧振訊號，並將其轉換為材料性質，如硬度、黏性與能量損失等。配合適當的控制器還可以得到最大作用力與平均作用力的訊號。

二、多次諧波成像的原理

由於多次諧波成像 (HamoniX™) 是基於輕敲模式的一種技術，所以在擷取訊號時，探針是以每秒五萬次的頻率在輕敲著表面 (使用自然共振頻率約 50 kHz 的專用探針)。在這個過程中，每一次的輕敲，探針跟材料表面就進行了一次力曲線量測般的接觸。若以 1 Hz 掃描 256 × 256 畫素 (pixel) 的解析度，每個畫素就有近百次的力曲線。多次諧波成像就是以重建每一點的力曲線訊號，來得到各項材料表面性質的影像。

重建力曲線是以傅立葉變換 (Fourier transformation) 的方式來達成，任何週期性的波形訊號都可由傅立葉數列 (Fourier series) 來表示，所以若取得足夠的數列分項，即可重組出近似原始波形的訊號。若控制器的頻寬高達 50 MHz，則可以在輕敲的過程中，同步擷取至少 25 倍頻以上的高次諧波訊號，而重組這些頻域訊號，即可得到原始力曲線的波形。

在得到力曲線之後，藉由以下的模型⁽¹⁾ 來計算多次諧波成像的物理量：

$$F_{\text{tip}} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} d^{3/2} + F_{\text{adh}}$$

此模型係假設一個球狀尖端的探針接觸平面表面，其中 F_{tip} 表示探針跟樣品間的作用力、 E^* 是簡化的楊氏係數、 R 是探針尖端的半徑、 d 是探針下壓的深度、 F_{adh} 是探針跟樣品間的黏滯力。在 DMT 模型 (Derjaguin-Muller-Toporov model⁽²⁾) 的假設下，可以計算 E^* 的值來得到硬度 (stiffness) 的影像。圖 1 由力曲線得到各物理量的示意圖：從探針接近樣品的作用力為原點，最大的下壓力為最大

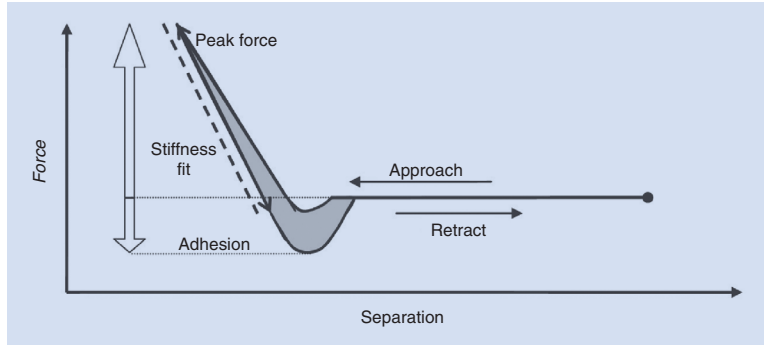


圖 1. 多次諧波成像由力曲線計算各種表面材料性質。

作用力 (peak force)，最大的吸引力為黏滯力 (adhesion)，力曲線的斜率為硬度，力曲線對時間積分的灰色區域為能量損失 (energy dissipation)。

三、多次諧波成像的優點

1. 不如相位影像會受到工作點選擇的影響

由於相位影像 (phase image) 的對比變化會跟

作用力大小 (也就是工作點的選擇) 有關，如圖 2 所示，左上方是樣品表面的高度變化，影像由上至下選擇輕一重一輕的作用力來掃描，同時得到右上方的相位影像、左下方的黏滯力影像、與右下方的彈性 (elasticity) 影像。

從相位影像中可以發現，當作用力變化時，影像的對比也跟著改變，甚至是亮暗對比的反相。因此相位影像雖然可以得到清楚的表面性質對比，卻

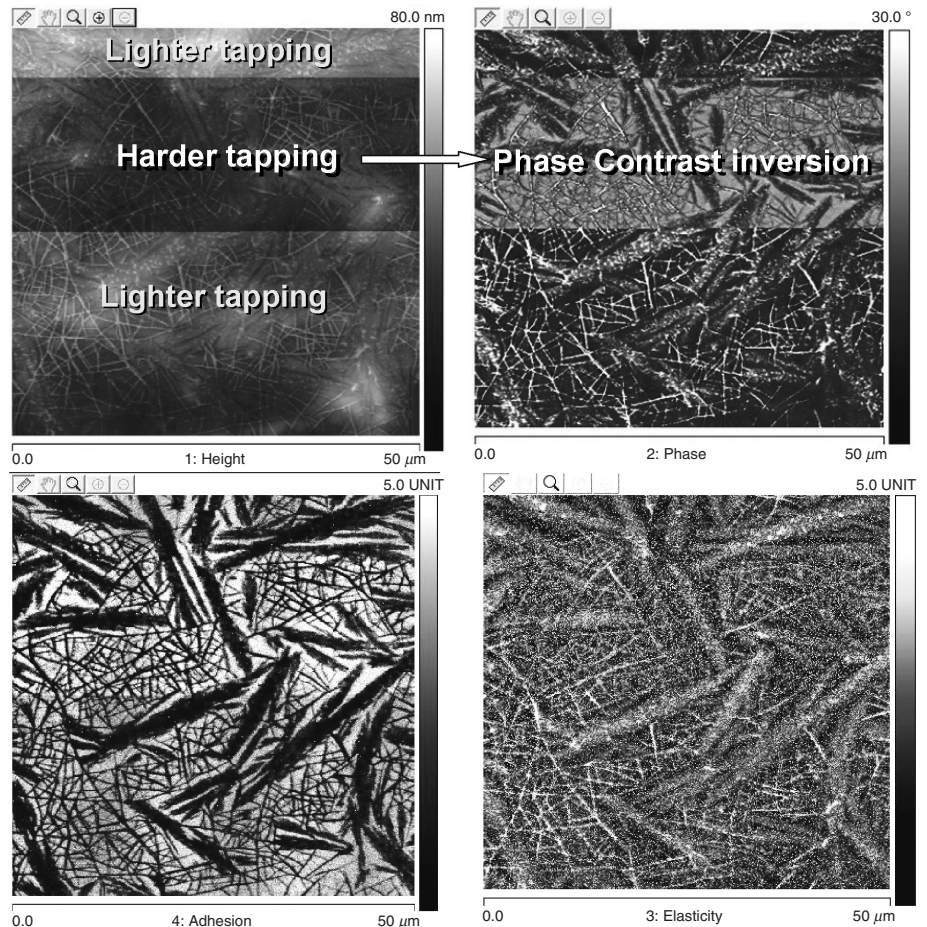


圖 2. 作用力影響相位影像的對比。

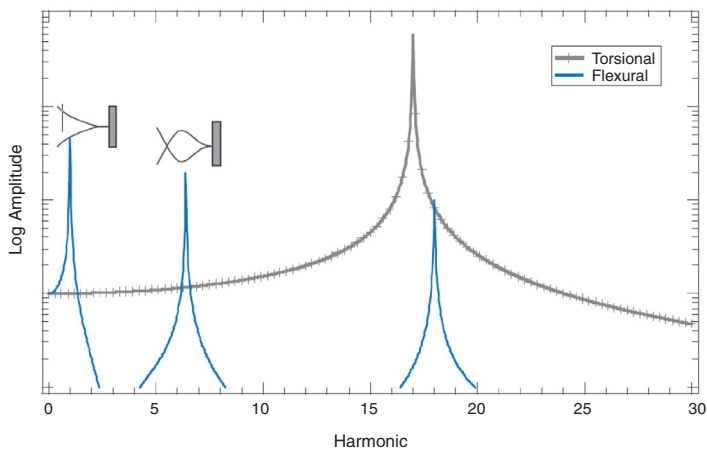


圖 3. 標準輕敲模式探針懸臂的頻率響應圖。

很難達到定量量測，因為當參數設定 (例如工作點) 一改變，得到的相位影像也可能跟著改變。參照下方由多次諧波成像同時擷取的黏滯力與彈性影像，它們不受作用力變化的影響，影像均呈現連續的顏色對比；但是相位影像卻會因為不同的作用力設定，有時傾向黏滯影像、有時傾向彈性影像。由此可見多次諧波成像確實在原子力顯微鏡的定量量測上有很大的突破。

2. 特製探針強化諧波訊號

為了克服一般輕敲模式探針的限制，多次諧波成像技術使用特殊的探針，如圖 3 所示，針尖偏在懸臂末端的一側，在一般輕敲模式的運作下，多次諧波成像的探針工作起來像是標準的探針。但因為針尖偏於一側，能得到夠強的高頻諧振訊號 (至少在側向共振頻率以下的高頻諧振訊號)，如圖 4 所示，紅色曲線表示探針懸臂在側向扭矩的振幅變化，藍色曲線表示探針懸臂在垂直方向的振幅變化，下方為倍頻頻率。利用鎖相放大器來分析多次諧波成像探針的側向訊號，探針的側向共振頻率約在基頻共振頻率的 15-17 倍左右，如圖 4 中的紅色曲線。這表示這些高頻諧振訊號，至少到側向共振頻率以前 (約 1-14 倍頻)，都強到能以不濾波放大的方式得到。事實上，要得到比側向共振頻率再高 2-5 倍頻的高頻諧振訊號也是可能的。然而，若要從垂直方向來擷取高頻諧振訊號，如圖 4 中的藍色曲線，卻只有在某些特定倍頻才能得到較強的訊號。在大多數的倍頻裡，垂直訊號 (藍色曲線)

都遠小於側向訊號 (紅色曲線)，甚至接近於零。這樣的差距會反映在探針上：如果使用傳統的輕敲模式探針來擷取高頻諧振訊號，由於針尖沒有偏心，只能得到垂直方向的訊號，也就是藍色曲線；若使用多次諧波成像的特殊探針，由於針尖偏於一側，造成每次探針敲擊樣品表面時都有扭矩的分量，因此能在側向上擷取到夠強的高頻諧波訊號，也就是紅色曲線。藉由這些夠多、夠強的高頻諧波訊號，才能重組成正確的力曲線訊號，得到多次諧波成像的各種影像。

3. 與其他原子力顯微鏡模式的比較

如圖 5 所示，比較數種原子力顯微鏡量測材料性質的模式，橫軸是解析度，縱軸是定量能力，可

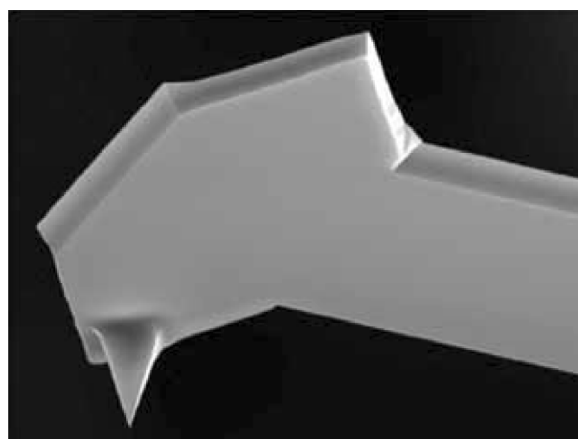


圖 4. 多次諧波成像專用探針的針尖位於懸臂末端的一側。

表 1. 原子力顯微鏡材料性質量測模式的功能比較表。

SPM 模式	多諧波成像顯微術	相位影像	AFM 力曲線	力曲線三維成像	力調變
Elasticity & adhesion mapping	Yes	Mixed	Limited	Yes	Elasticity only
Quantitative?	Semi	No	Semi	Semi	No
Force range	1 – 100 nN	1 – 100 nN	Sub nN – 1 μ N	Sub nN – 1 μ N	1 nN – 1 μ N
Spatial resolution	~20 nm	~20 nm	> 100 nm for soft samples	> 100 nm for soft samples	~50 nm
Min. indent depth	1 nm	1 nm	> 10 nm	> 10 nm	> 10 nm
Simult. high-resolution imaging?	Yes	Yes	No	No	Yes (contact mode)
Time resolution	Sub- μ s	ms	1 ms – 1 s (μ s w/HSDC)	1 – 10 ms	ms
Stiffness mapping speed	Minutes	Minutes	Selected points only	Hours	Minutes

以看到多次諧波成像在定量與解析度都達到了一個新的境界，兼顧高解析與定量能力。相較於力曲線三維成像，多次諧波成像跟它都基於力曲線來計算表面性質，但多次諧波成像的解析度與速度卻遠超過它。相較於單諧波成像 (single harmonic)，多組諧波不會有選擇哪一組高次諧波的困擾，而能提供更定量、更重複的量測結果。相較於接觸模式下的力調變技術，多次諧波成像不會有側向力對樣品的影響，而能在更高解析的影像中，得到更準確的表面材料性質。

表 1 則列舉了數種材料量測模式的功能比較，依次為彈性與黏滯性影像、定量能力、作用力範圍、平面解析度、最小下壓深度、同步高解析影像能力、時間解析度及硬度影像擷取時間等，可以看

出多次諧波成像在定量、小作用力 (非破壞性檢測)、同步高解析影像及快速即時等優勢。

四、應用範例

1. 操作介面

圖 6 為操作多次諧波成像的介面，可以同步擷取多達八組影像：表面高度 (height)、相位、最大作用力、平均作用力 (average force)、黏滯力、能量損失 (dissipation)、硬度、硬度取 log 表示 (log stiffness) 等。如圖 6 所示，可以選取任一組訊號，即時觀測每一個剖面的量測數值。圖中可以看到此樣品相位影像的對比主要來自於硬度的變化，而黏滯力的影響相對較少。探針校正過後，可以定量化

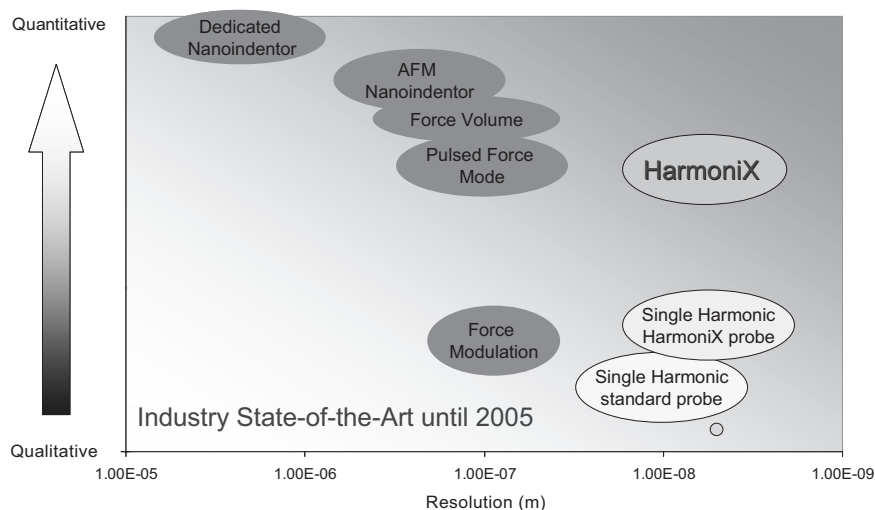


圖 5. 原子力顯微鏡材料性質量測模式的定量與解析度關係。

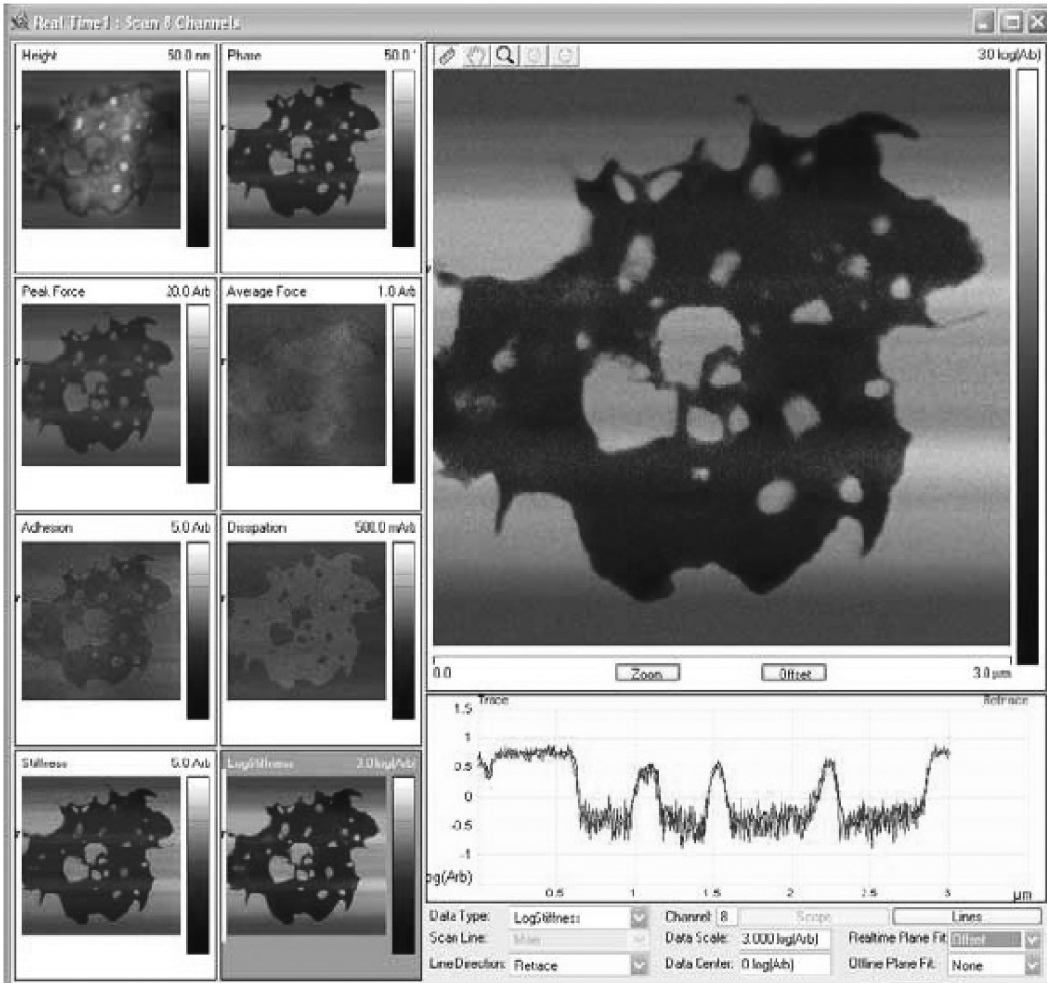


圖 6.
多諧波成像同步
擷取八種訊號呈
像。

測最大作用力與平均作用力影像，在掃描過程中同步掌握對樣品的作用力，而定量的硬度影像（單位： N/m^2 ）比相位影像（單位：度）提供更直接的物理意義。

2. 應用：將彈性與黏滯性獨立出來

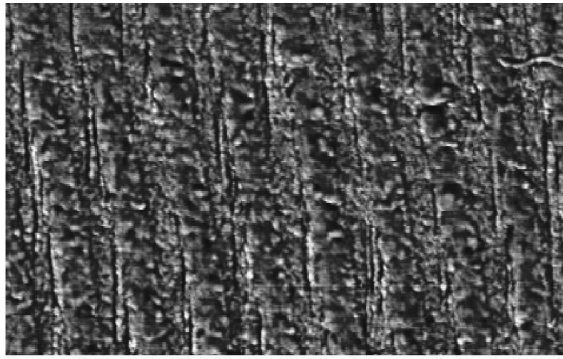
如圖 7 所示，由上至下依次是同步擷取 PET-PMMA 的相位、黏滯力與硬度影像。在掃描影像的過程中，發現即使加大輕敲模式的作用力，相位還是不會呈現像硬度影像一樣的對比。而圖中也可以看出，相位影像主要是由黏滯力來決定的，兩者的影像很接近，硬度反映在相位上的影響很少。因此在這樣的樣品中，多次諧波成像將彈性與黏滯性獨立出來，提供接近定量量測的結果，凸顯了相位影像下表面性質的差異。

3. 量測範圍

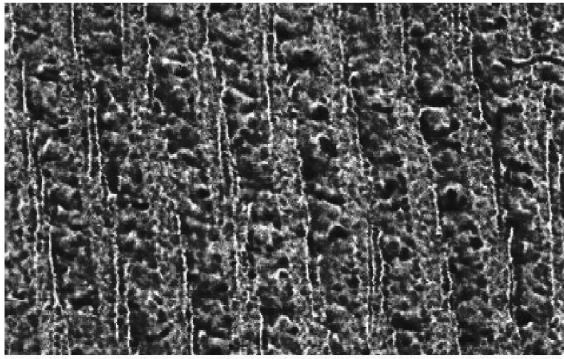
受限於探針的硬度（探針硬度需遠大於待測樣品），建議的樣品硬度範圍約在 10 MPa 至 10 GPa 之間，會有較線性的量測結果。作用力範圍視工作點的選擇，約在 1 至 100 nN 之間。空間解析度與探針直徑跟作用力有關，約在 10 nm 左右。影像擷取速度由掃描速度來決定，約數分鐘可以掃完一張圖。

五、結論

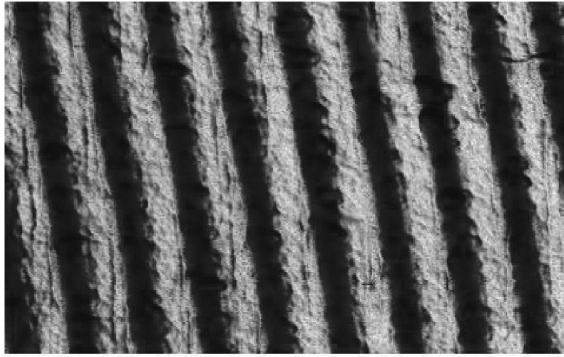
原子力顯微術經多年的研究發展，已累積出許多不同的應用領域與量測模式，從表面形貌的量測，到表面以上的力場分布，以及表面以下的材料性質。多次諧波成像能夠在掃描表面形貌的同時，同步擷取表面的黏彈性質影像。它不會破壞表面、影像解析度極高，而且具有接近定量的量測結果，



0.0 2: Phase 2.0 μm



0.0 4: Adhesion 2.0 μm



0.0 3: Stiffness 2.0 μm

圖 7. PET-PMMA 的相位、黏滯力與硬度影像。

這是以往其他量測模式所無法同時達到的。從薄膜到高分子材料的應用開始，多次諧波成像拓展了原子力顯微術的可能性，也提供奈米級材料性質量測一個新的選擇。

參考文獻

1. J. N. Isrelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, London: Academic Press (2003).
2. D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*, Springer, 283 (2000).

- 陳彥甫先生為國立台灣大學機械工程碩士，現任台灣威科儀器公司應用工程師。
- 曾增吉先生畢業於中原大學化學工程學系，現任台灣威科儀器公司技術與支援應用副理。
- 謝佳哲先生畢業於國立中興大學機械工程學系，現任台灣威科儀器公司技術支援工程師。
- 張家榮先生為國立台灣大學材料科學與工程所碩士，現任台灣威科儀器公司銷售經理。
- Yen-Fu Chen received his M.S. in mechanical engineering at National Taiwan University. He is currently an application engineer at Veeco Taiwan Inc.
- Cliff Tseng graduated from the Department of Chemical Engineering at Chung Yung Christian University. He is currently a service assistant manager at Veeco Taiwan Inc.
- J. J. Hsieh graduated from the Department of Mechanical Engineering at National Chung Hsing University. He is currently a service engineer at Veeco Taiwan Inc.
- Mark Chang received his M.S. in materials science and engineering at National Taiwan University. He is currently a sales manager at Veeco Taiwan Inc.