

# 應用於場感測量測的針尖奈米球團技術

## A Metallic Nano-Cluster at a Tip Apex Applied to Field-Sensitive Measurements

楊肇嘉、張茂男、林峻霆、蘇健穎、陳柏荔、蕭銘華

Chao-Chia Yang, Mao-Nan Chang, Chun-Ting Lin, James Su, Po-Li Chen, Ming-Hua Shiao

本文介紹一種場感測探針的製備技術與應用。利用原子力顯微鏡的系統架構搭配電化學反應機制，可在探針尖端形成奈米金屬球團，同時可藉由改變電解液的配方在針尖製作不同金屬的奈米球團，此一探針工程技術可以製作出直徑約 15 奈米的奈米球團。探針尖端的奈米球團可以有效降低雜散場效應對量測訊號的影響，增加場感測量測時的空間解析度。另外，實驗結果也發現，對探針尖端的奈米球團進行雷射退火，可以使量測訊號增強並獲得更佳的影像品質。

This article reports on the fabrication of field-sensitive probes and the related applications. Using an atomic force microscope combined with electrochemical reaction mechanism, a metallic nano-cluster can be formed at the tip apex. The recipe of the electrolyte solution determined the material of the metallic nano-clusters. Using this probe engineering technique, one can fabricate a metallic nano-cluster with a diameter of about 15 nm. The metallic nano-cluster could suppress the stray field effect and improve the spatial resolution of field-sensitive scanning probe microscopy (FS-SPM). Furthermore, experimental results revealed that laser annealing following the process of the metallic nano-cluster tip can enhance the signals and improve the image quality of FS-SPM.

### 一、前言

自從 1980 年代原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 發明以來<sup>(1)</sup>，以原子力顯微鏡做為基礎架構，已發展出許多不同功能的掃描探針顯微鏡技術，如靜電力顯微術 (electrostatic force microscopy, EFM)<sup>(2, 3)</sup>、磁力顯微術 (magnetic force microscopy, MFM)<sup>(4)</sup>、掃描電流顯微鏡 (conductive

atomic force microscopy, CAFM)<sup>(5)</sup>、表面電位顯微術 (scanning Kelvin probe microscopy, SKPM)<sup>(6, 7)</sup>、掃描電容顯微鏡 (scanning capacitance microscopy, SCM)<sup>(8)</sup> 與掃描展阻顯微鏡 (scanning spreading resistance microscopy, SSRM)<sup>(9)</sup> 等，其中靜電力顯微術、磁力顯微術以及表面電位顯微術具有場感測量測功能，其可分別用於量測樣品表面的電場、磁場及電位分布，這些檢測技術也可通稱為場感

測掃描探針顯微術 (field-sensitive scanning probe microscopy, FS-SPM)。場感測量測的空間解析度及訊號強度與探針的幾何形狀有十分密切的關係<sup>(10, 11)</sup>，而一般用於場感測掃描探針顯微鏡的探針結構，是依據量測目的在矽探針表面鍍上特定金屬而成，在此種情形下，由於錐狀探針上的有效感測面積很大，將產生明顯的雜散場效應<sup>(12, 13)</sup>，進而導致場感測量測的空間解析度下降，如圖 1 所示。為解決雜散場效應的問題，目前已有一些探針工程技術可用來降低錐狀矽探針的深寬比與針尖尺寸，例如使用電子束引致沉積 (electron beam induced deposition, EBID) 法製作探針<sup>(14)</sup>、使用聚焦離子束 (focused ion beam, FIB) 進行探針的削尖製程<sup>(15-17)</sup>、將奈米碳管 (carbon nanotube, CNT) 結合於探針尖端<sup>(18-20)</sup>，再將金屬膜鍍在以上述這些方法修飾過的探針上，可有效抑制雜散場效應的影響。然而，這些技術皆使用到昂貴的儀器設備及複雜的製程，使得製作成本因而提高。

電化學沉積是一項廣為人知的材料表面修飾技術，利用電化學沉積法修飾奈米顆粒的技巧更在近 20 年來被廣泛應用於各種光學、電學以及能源材料上<sup>(21-23)</sup>，特別是貴金屬的電化學沉積，如白金 (Pt) 與金 (Au)，經常做為催化劑並用於修飾碳材 (碳奈米管、石墨)、氧化物 (二氧化鈦、氧化鋅) 或矽基材。如果能將電化學沉積法結合於探針工程技術中，將可以在奈米探針尖端形成特定金屬的分布區域，

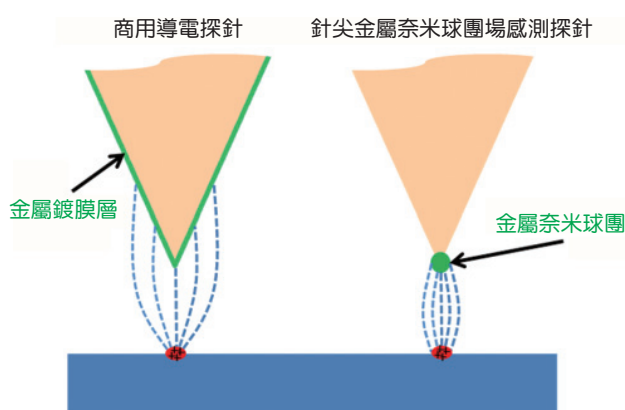


圖 1. 一般導電探針的金屬鍍膜面積較大，雜散場效應也較明顯。使用奈米金屬球團結構可以限制感測面積並抑制雜散場效應。

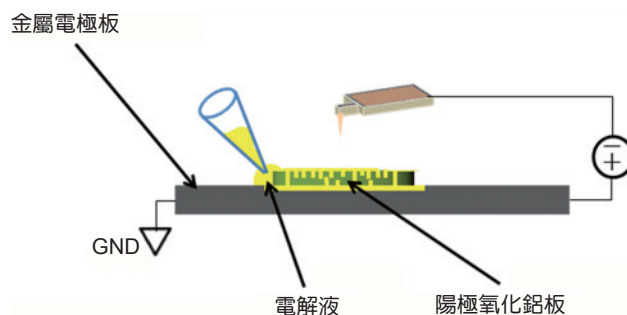


圖 2. 原子力顯微鏡搭配微型電化學反應系統。以多孔隙材料(如陽極氧化鋁)的孔洞結構做為反應槽，並在探針施加負電壓，使金屬沉積在探針尖端。

這意味著有機會藉此侷限針尖有效的場感測面積，進而達到抑制雜散場效應的目的。本文將介紹利用掃描探針顯微鏡系統及電化學反應原理所發展出的奈米級電化學沉積製程<sup>(24)</sup>，可用於探針尖的改質或修飾，以降低雜散場效應對影像解析度的影響。

## 二、針尖的奈米球團製程

為能在針尖進行局部的電化學沉積製程，實驗設計上採用掃描探針顯微鏡做為製程的平台，再藉由掃描探針顯微鏡的電性量測模組提供電化學反應所需要的直流偏壓。而在探針的選擇上，首先依據應用目的選擇具有適當懸臂 (cantilever) 力常數 (spring constant) 的探針，至於在電化學反應的核心架構上，可以利用陽極氧化鋁板 (anodic aluminum oxide, AAO) 做為微型電化學槽的主體，陽極氧化鋁板的孔洞直徑約 100 奈米，其下方放置導電片做為下電極，使用時在其上注入含有金屬鹽之電解液，如圖 2 所示，整個系統將構成一個微型的電化學反應系統。以在針尖的奈米鉑球團的修飾為例，電解液可使用含鉑的錯合物溶液 (如氯鉑酸， $H_2PtCl_6$ )，此時在陽極氧化鋁板下方則使用活性較低的金屬材質做為電極。當電解液注入陽極氧化鋁板時，需觀察電解液在陽極氧化鋁板表面的量是否足夠，並在實驗過程中適時補充電解液，而當探針尖端趨近陽極氧化鋁板的表面時，要注意所設定的系統回饋參數是否恰當，以免造成針尖的損傷。

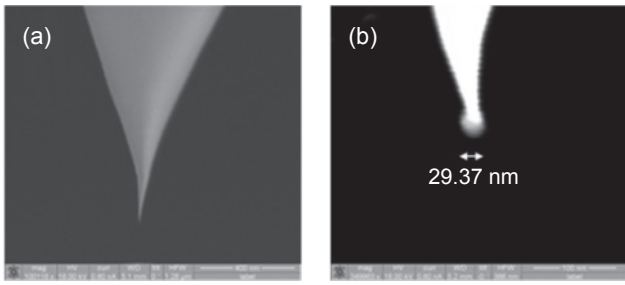


圖 3. (a) 探針進行電化學反應前的 SEM 影像圖。  
(b) 使用  $H_2PtCl_6$  做為電解液進行電化學反應後的探針 SEM 影像圖。

陽極氧化鋁板具有細微的孔洞結構，有助於使電解液在反應系統中保留一段時間。陽極氧化鋁板的孔洞結構除了可做為電解液的貯存槽，使用陽極氧化鋁板做為電化學反應的基板還有個好處，由於陽極氧化鋁板具有親水性<sup>(25)</sup>，所以較容易使電解液均勻分布於陽極氧化鋁板的表面，使得陽極氧化鋁板表面有電解液膜層覆蓋，提升反應時的可靠度與穩定性。進行反應時，需要在探針端施加適當的直流偏壓，當探針尖端接觸到陽極氧化鋁板表面的電解液膜層時，帶電荷的金屬離子就被還原到探針尖端並聚集成球團狀。

而探針尖端在電化學反應後的形貌可由掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 的影像加以確認。圖 3 為反應後的針尖影像，由圖中可以看到針尖已經形成一個幾何形狀良好的奈米球團，如果要深入了解此奈米球團的組成成分，可再經由成分分析的技術來加以分析。此外，為了更有效控制探針尖端與電解液面的接觸狀況，我們可以利用原子力顯微鏡的力曲線 (force curve) 量測功能，量測陽極氧化鋁板表面的奈米區域力學性質<sup>(26, 27)</sup>，以了解探針尖端與陽極氧化鋁板表面的電解液膜層間的力學作用關係，這將有助於反應前的系統參數設定。

在量測陽極氧化鋁板表面的力曲線之前，需先在材質較硬的材料 (通常為玻璃基板) 上進行力曲線量測，以做為參考並進行探針懸臂敏感度的校正，圖 4(a) 為大氣下玻璃載玻片的力曲線圖，該圖呈現出典型的力曲線量測結果<sup>(26)</sup>；而在陽極氧化鋁板表面量測力曲線的結果則如圖 4(b)，可發現

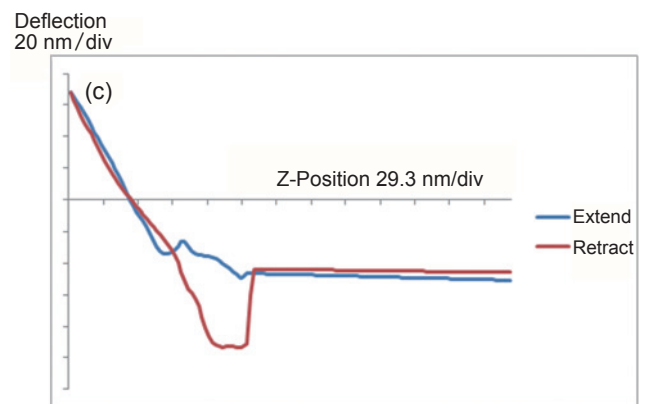
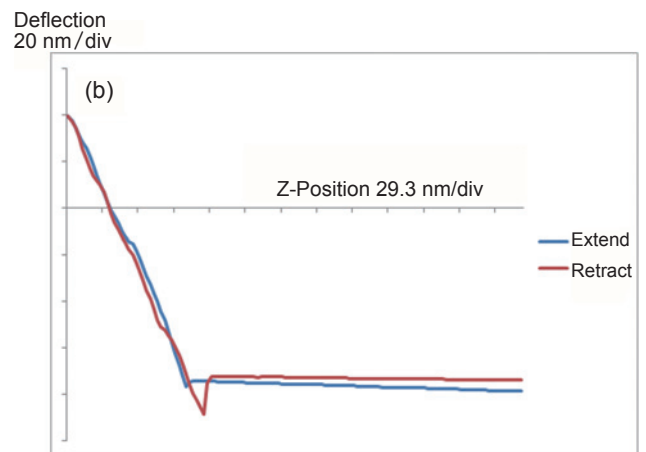
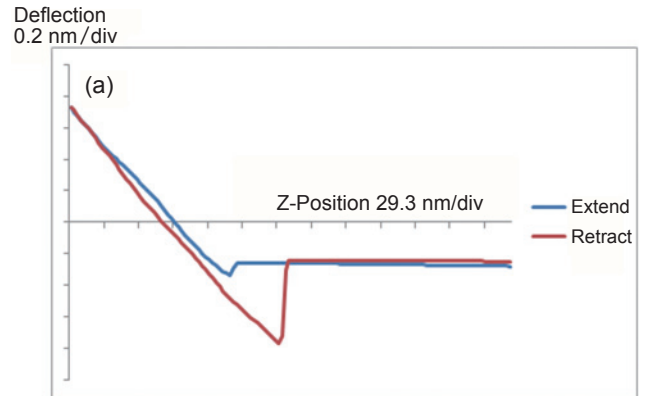


圖 4. (a) 大氣下玻璃載玻片表面的力曲線圖。(b) 未滴上水滴的陽極氧化鋁板表面之力曲線圖。(c) 陽極氧化鋁板表面滴上水滴後，進行力曲線量測的結果。

其黏滯性較大，這反應出陽極氧化鋁板的表面較容易吸附水氣，因而呈現較大的黏滯性。圖 4(c) 則為陽極氧化鋁板表面在滴上水滴後的力曲線圖，由圖中可以發現因表面水膜增厚的影響而使得黏滯性明顯增加。由以上的力曲線量測結果與經驗，可以

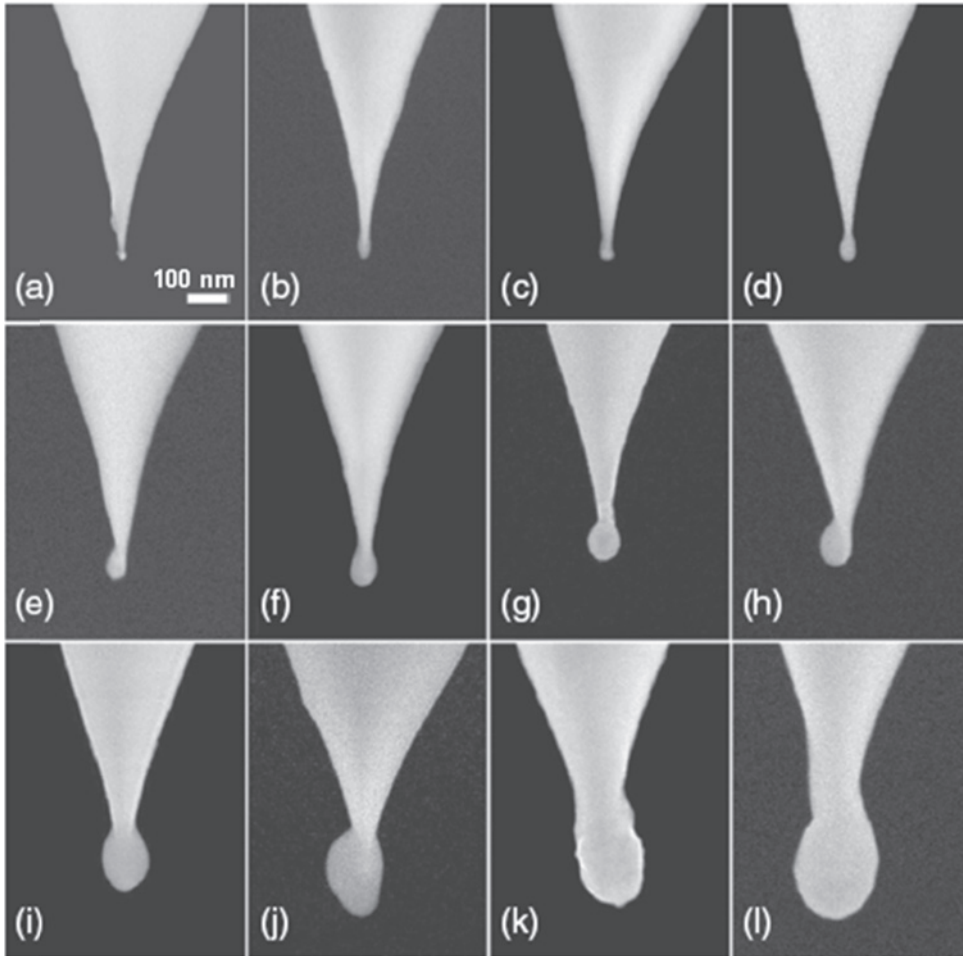


圖 5.  
H. M. Lin 等人使用孔洞尺寸為 200 奈米的陽極氧化鋁板進行鈷的奈米球團沉積結果。(a) 到 (l) 的反應時間分別為 10 秒、20 秒、30 秒、40 秒、50 秒、1 分鐘、1.5 分鐘、2 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘，其鈷奈米球的尺寸範圍為 15 奈米到 200 奈米<sup>(28)</sup>。

做為探針進行電化學反應時，設定系統參數的參考依據。陽極氧化鋁板與水滴之間的接觸角很小<sup>(25)</sup>，此性質可以使電解液注入在陽極氧化鋁板表面時，在表面均勻散開而變成液態膜層的形式，也因此可以控制電化學反應在探針尖端的進行。

H. M. Lin 等人的研究結果更進一步驗證了陽極氧化鋁板的功用<sup>(28)</sup>，他們的研究報告指出陽極氧化鋁板的孔洞尺寸對電化學沉積的奈米金屬球團大小有直接的影響，如果不使用陽極氧化鋁板，奈米金屬球團的尺寸將較難控制。另外，研究報告也指出奈米金屬球團的尺寸會隨著電化學反應的時間增加而增加，如圖 5 所示<sup>(28)</sup>。值得注意的是在奈米金屬球團形成之後，實驗證實探針懸臂的共振頻率及力常數皆無明顯變化，所以此奈米級電化學沉積製程對探針的基本力學性質並無任何影響，修飾後的探針可以在掃描探針顯微術中正常使用。

### 三、場感測量測的應用

一般而言，場感測量測主要應用在分析樣品表面的電性或磁性分布上，靜電力顯微術為常見的場感測掃描探針顯微術之一，此一顯微術利用導電探針在樣品表面掃描，量測時在每一行掃描線都會進行兩次掃描。第一次先用一般的輕敲模式取得樣品表面在這一掃描線上的形貌資訊，並將之記錄下來。在第二次掃描前先把探針拉抬至適當高度（通常為幾十奈米到幾百奈米），再沿著第一次掃描的軌跡進行掃描，因為探針已被拉抬至一定高度，所以可忽略短程作用的原子力對探針的影響，此時在探針上施加偏壓，使得探針與樣品之間產生庫倫力的交互作用，導電探針受到靜電場的作用而造成探針振幅和相位的變化。

藉此原理偵測探針在第二次掃描時的振幅和相

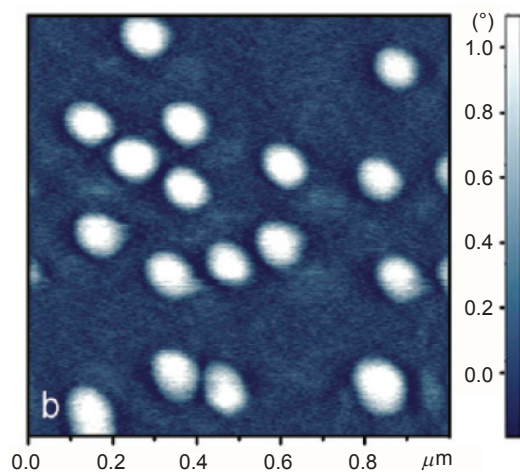
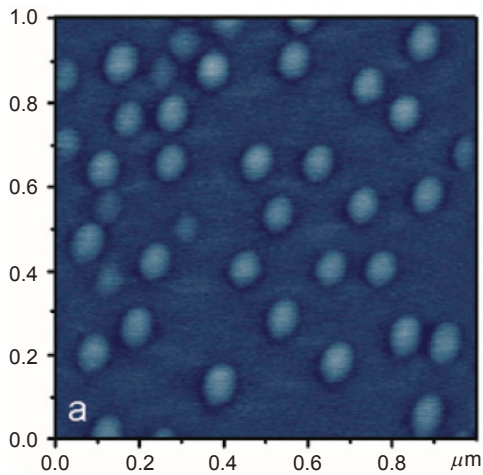


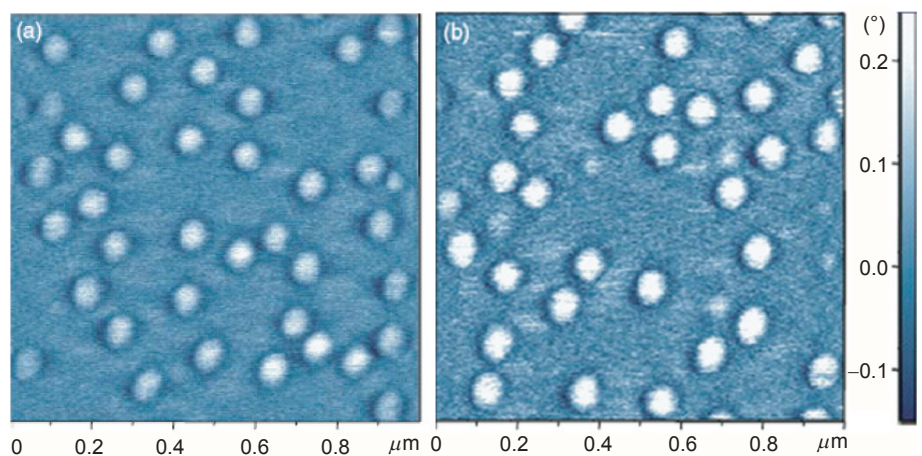
圖 6. H. M. Lin 等人使用 EFM 量測鎘量子點在 *p* 型矽晶片上的影像。(a) 使用一般商用導電探針的量測結果，(b) 使用奈米金屬球團探針的量測結果<sup>(28)</sup>。

位變化，可得到樣品表面的電荷分布或導電性的對比。如果樣品表面的電荷分布區域較為密集，當導電探針尖端的有效偵測面積太大時，將導致無法清楚分辨各個電荷分布區域；如果樣品表面有獨立且侷限的電荷分布區域，導電探針尖端的有效偵測面積太大時，亦將導致所量測到的電荷分布區域較實際的分布區域更為寬廣。以鎘量子點的靜電力顯微鏡影像為例，以一般的商用導電探針掃描鎘量子點所取得的靜電力顯微鏡影像如圖 6(a) 所示，其影像訊號半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 約為 95 nm，而以奈米金屬球團探針掃描鎘量子點所取得的影像如圖 6(b) 所示，其影像訊號半高寬則約為 70 nm，此一結果證實以電化學沉積法修飾於探針尖端的奈米金屬球團確實可以有效降低雜場效應並提高空間解析度<sup>(28)</sup>。

此外，熟悉半導體製程的人都知道退火製程可用於消除半導體晶格內部的結構缺陷，同理，也可以將退火製程應用改善此類奈米金屬球團探針的品質。圖 7 為鎘量子點的靜電力顯微鏡影像，圖 7(a) 與圖 7(b) 分別為奈米金屬球團探針在雷射退火前後所取得的影像<sup>(28)</sup>，由圖 7 可以明顯看出影像的訊號強度明顯因雷射退火而增強，鎘量子點的相位訊號平均可增強約 0.24 度到 0.36 度。由於以電化學沉積法所獲致的奈米金屬球團，通常含有非金屬雜質，因此，可以對探針尖端的奈米金屬球團進行雷射退火處理，以改善靜電力顯微鏡的訊號強度與影像對比<sup>(28)</sup>。

圖 7.

(a) 使用雷射退火前的奈米金屬球團探針量測鎘量子點的 EFM 影像圖，(b) 奈米金屬球團探針經雷射退火處理後測得的 EFM 影像圖<sup>(28)</sup>。



除了靜電力顯微術之外，我們再以表面電位顯微術為例，說明此奈米探針工程技術在表面電位分析上的應用。表面電位顯微術是用來量測樣品表面的電位分布情形，其原理也和靜電力顯微術相似，掃描時會先取得表面形貌的訊息，接著將探針拉抬至一定高度進行表面電位訊號的掃描，表面電位顯微術利用鎖相放大器的輔助以偵測訊號，除了在探針端施加直流偏壓  $V_{app}$  外，還加上調制電壓  $V_m \sin \omega t$ ，在此， $\omega$  亦為輸入鎖相放大器的參考頻率。由於探針和樣品表面之間有接觸電位差 (contact potential difference, CPD)  $V_c$ ，所以探針和樣品表面間的總電位差  $V$  可寫為：<sup>(6)</sup>

$$V = V_{app} - V_c + V_m \sin \omega t \quad (1)$$

假設探針與樣品間為簡單的平行板電容 (總電容為  $C$ ) 模型，探針和樣品間因電容變化產生的總作用力為  $F$ ，則  $F$  可寫成如下的形式：

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (2)$$

將方程式 (1) 代入方程式 (2) 中，可將  $F$  改寫為下式：

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left\{ \left[ (V_{app} - V_c)^2 + \frac{1}{2} V_m^2 \right] + 2[(V_{app} - V_c)V_m \sin \omega t] - \left[ \frac{1}{2} V_m^2 \cos 2\omega t \right] \right\} \quad (3)$$

由方程式 (3) 可以發現展開式中的第一項與頻率無關，其他兩項分別與頻率  $\omega$  及  $2\omega$  相關，因此可以將此電容力分為三部分，分別標示為  $F_{app}$ 、 $F_\omega$  與  $F_{2\omega}$ ，所以總作用力  $F = F_{app} + F_\omega + F_{2\omega}$ 。系統在量測時利用鎖相放大器偵測探針在頻率  $\omega$  的訊號，當  $V_{app} = V_c$  時，鎖相放大器偵測到頻率  $\omega$  的訊號為最小。因此可利用回饋系統，使探針在掃描時持續偵測達成上述條件的直流偏壓  $V_{app}$ ，並以  $V_{app}$  值來成像，藉此可得到樣品表面的電位分布影像。圖

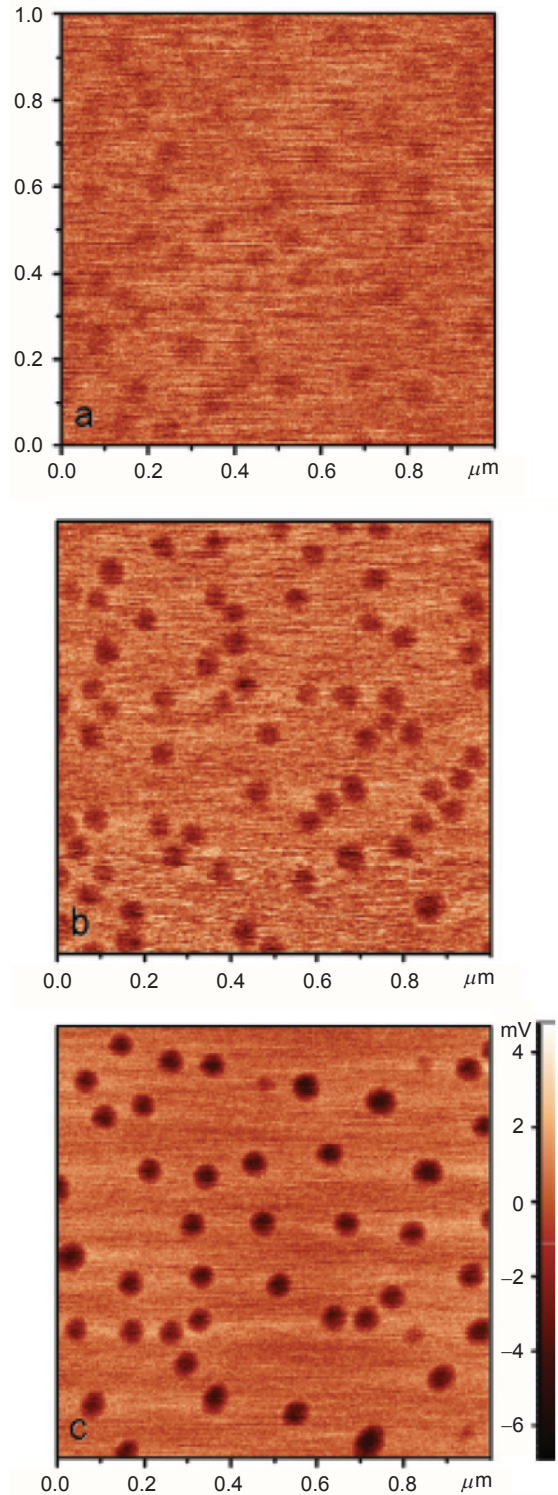


圖 8. 銻量子點的 SKPM 影像：(a) 使用一般商用導電探針的量測結果；(b) 使用奈米金屬球團探針的量測結果；(c) 使用雷射退火處理後的奈米金屬球團探針之量測結果<sup>(28)</sup>。

8 為使用表面電位顯微術量測銻量子點的表面電位分布<sup>(28)</sup>，圖 8(a) 與圖 8(b) 分別為經由一般商用導電探針與奈米金屬球團探針所取得的表面電位分布影像，後者的影像對比與空間解析度都明顯較佳，如上一例所述，將奈米金屬球團探針以雷射退火處理後，影像的訊號可再進一步加強。由上述兩個實際應用的例子，可以發現以電化學沉積製程對探針尖端進行修飾，所製作出的場感測探針，可有效地降低雜散場效應，明顯改善場感測量測的空間解析度，若再搭配雷射退火處理，還可以加強其對訊號的感測能力。

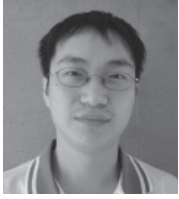
#### 四、結論

將電化學反應原理結合於原子力顯微鏡的平台，可以組成微型電化學反應系統，用以製作出探針尖端具有奈米金屬球團的場感測探針。相較於一般商用導電探針，以此種奈米探針工程技術所改良的場感測探針，可以明顯提高場感測掃描探針顯微術的空間解析度，如果此奈米金屬球團結構再經過雷射退火處理，還可以增加場感測量測時的訊號強度，同時也使得掃描影像更清晰。

本文所介紹的微型電化學反應系統可以製備的奈米金屬球團材質包括鎳、鈷、鐵、金、鉑等，至於其他金屬材質的奈米球團，只要有適當的金屬鹽電解液就可以相同方式製備出來，雖然在本文中所介紹的微型電化學反應系統是以陽極氧化鋁板為主體，如有其他功能類似於陽極氧化鋁板的材料，也都可以做為微型電化學反應系統的材料。對此技術有興趣的讀者，可自行參考本文參考資料中的期刊論文與專利內容以取得更詳細的資訊。

#### 參考文獻

1. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
2. T. Krauss and L. Brus, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4840 (1999).
3. R. Ludeke and E. Cartoer, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3998 (2001).
4. T. Arie, H. Nishijima, S. Akita, and T. Nakayama, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 104 (2000).
5. L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3527 (1999).
6. M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyl, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991).
7. A. Kikukawa, S. Hosaka, and R. Imura, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3510 (1995).
8. J. R. Matey and J. Blanc, *Journal of Applied Physics*, **57**, 1437 (1985).
9. P. De Wolf, J. Snauwaert, T. Clarysse, W. Vandervorst, and L. Hellemans, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1530 (1995).
10. S. Hudlet, M. S. Jean, B. Roulet, J. Berger, and C. Guthmann, *J. Appl. Phys.*, **77**, 3308 (1995).
11. H. O. Jacobs and A. Stemmer, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 361 (1999).
12. S. Gomez-Monivas, L. S. Froufe, R. Carminati, J. J. Greffet, and J. J. Saenz, *Nanotechnology*, **12**, 496 (2001).
13. G. M. Sacha, A. Verdagure, J. Martinez, J. J. Saens, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123101 (2005).
14. Y. M. Lau, P. C. Chee, J. T. L. Thong, and V. Ng, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 1295 (2002).
15. M. J. Vasile, D. Grigg, J. E. Griffith, E. Fitzgerald, and P. E. Russell, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 3569 (1991).
16. G. N. Phillips, M. Siekman, L. Abelmann, and J. C. Lodder, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 29 (2002).
17. C. S. Han, Y. H. Shin, J. W. Song, and E. S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6872 (2007).
18. A. Winkler, T. Muhl, S. Menzel, R. K. Koseva, S. Hampel, A. Leonhardt, and B. Büchner, *J. Appl. Phys.*, **99**, 104905 (2006).
19. N. Yoshida, M. Yasutake, T. Arie, S. Akita, and T. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5013 (2002).
20. Z. Deng, E. Yenilmez, J. Leu, J. E. Hoffman, E. W. J. Straver, H. Dai, and K. A. Moler, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6263 (2004).
21. W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C124 (2001).
22. W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.*, **87**, 7007 (2000).
23. D. Hofmann, W. Schindler, and J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3279 (1998).
24. 張茂男, 林宏旻, “製作場感測奈米球尖探針之方法”, 中華民國發明專利 I287089 號 (2007).
25. F. Rumiche, H. H. Wang, W. S. Hu, J. E. Indacochea, and M. L. Wang, *Sens. Actuators B*, **134**, 869 (2008).
26. M. Eadmacher, J. P. Cleveland, M. Fritz, H. G. Hansam, and P. K. Hansma, *Biophys. J.*, **66**, 2159 (1994).
27. E. A. Hassan, W. F. Heinz, M. D. Antonik, N. P. D'Costa, and S. Nageswaran, *Biophys. J.*, **74**, 1564 (1998).
28. H. M. Lin, M. N. Chang, Y. S. Lin, and C. C. Cheng, *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 4459 (2010).



楊肇嘉先生為國立交通大學物理碩士，曾任國家實驗研究院儀器科技研究中心專案助理研究員。

Chao-Chia Yang received his M.S. in physics from National Chiao Tung

University. He was an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



張茂男先生為國立中央大學電機工程博士，現任國立中興大學物理系副教授。

Mao-Nan Chang received his Ph.D. in electrical engineering from National

Central University. He is currently an associate professor in the Department of Physics at National Chung Hsing University.



林峻霆先生為國立清華大學工程與系統科學碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。

Cun-Ting Lin received his M.S. in engineering and system science from

National Tsing Hua University. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



蘇健穎先生為國立交通大學博士候選人，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

James Su is a Ph.D. candidate at National Chiao Tung University. He is

currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



陳柏荔小姐為國立清華大學動力機械工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Po-Li Chen received her Ph.D. in power

mechanical engineering science from National Tsing Hua University. She is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



蕭銘華先生為國立中興大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員。

Ming-Hua Shiao received his Ph.D. in material science and engineering

from National Chung Hsing University. He is currently a researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.