

東海大學物理學系
碩士論文

指導教授：簡世森 博士

以掃描探針研究微區電荷轉移之行為

Phenomenon of local contact electrification studied
by scanning probe microscopy

研究生：黃俊榮

中華民國九十九年七月三十日

誌 謝

本研究論文的完成承蒙指導教授 簡世森老師的細心指導得以完成。非常感謝老師讓我進入奈米光電實驗室這個大家庭，與學長及同學們一起學習，並在這三年的碩士班研究生涯裡，不時的給予叮嚀與教誨，讓資質不好的我得以學習成長，在我面臨低潮與困難的時候，適時的指引我，在此再次的謝謝老師。

感謝兩位審查委員 吳仲卿老師及張茂男老師在口試時提供寶貴的意見及論文的校訂，使這份論文能夠更完整。

再來要感謝三年來在實驗室一起相處的學長、同學及學弟妹們，謝謝志遠這三年對我的照顧，雖然有時候…你懂的！謝謝俊皇與冠龍在研究學習上的經驗分享，使我能更快的進入狀況。謝謝承恩與好裕在 AFM 上的討論與交流，還有帶領我去體驗豐富的海洋生態之旅。謝謝兩位幫助我最多的同學冠霖與易達，不論是在課業上互相砥礪或是生活上的幫助。謝謝贊樺、千峻、若華、立欣、南衡、宥勳與沛嫻，實驗室的生活因為有你們的參與更顯得多采多姿。

最後將這份研究論文獻給我最愛的父母與哥哥，感謝你們在這段時間對我的關懷與鼓勵，因為有你們的支持才能讓我專心的在學業上努力。

摘 要

電荷轉移是由於兩物體間表面互相接觸，因兩者之間摩擦或是施加一偏壓，使電子受到能量而躍遷或接觸電位差影響，產生電荷交換的行為，然而對於微觀下的物理現象與細節都沒有完整的研究。

因此我們在掃描探針顯微術(SPM)的架構下，以導電探針(Cr/Pt coating)與高分子薄膜(PMMA)接觸，在微觀下探討導體與絕緣體接觸(metal-insulator contacts)時，因兩者接面的功函數差或在額外偏壓下時其界面間的電荷交換作用行為研究。我們以靜電力顯微鏡(EFM)來觀察與量測，在不同的探針移動速度與寫入電壓下，金屬與高分子薄膜之間經由電荷交換作用，所蓄積在高分子薄膜的電荷。

經由實驗結果，我們發現蓄積在高分子薄膜上的電荷會隨著探針的移動速度增加而遞減，主要是由於樣品與探針之間有個電場影響，當探針移動速度越快，單位長度裡所停留的時間越短，使得電子受電場的影響越小。且電荷會隨著寫入電壓的增加而遞增，因施加於探針電壓越大，使得電場效應有所增強的關係。當探針在一特定移動速度與寫入電壓下時，高分子薄膜表面不會有蓄積電荷的產生，主要是由於接觸帶電與摩擦帶電兩者之間交互作用，使得電荷相消的關係。

Abstract

Contact electrification (CE) is the transfer of charge between two surfaces that are brought into contact, with or without friction and applied potential, they will exchange charge because of the work function difference or additional potential between metal to copolymer. The details of how CE happens on the nanometer scale are still not understood. So we study the interactional behavior of local surface charge between metal and polymer using the SPM probe (Cr/Pt coating).

We used SPM probe to rub the polymer by changed tip bias and tip speed, and then used electrostatic force microscopy (EFM) to detect the charge distribution. We found that the contact charges must be decayed when the tip speed increased. But the contact charges increased with the tip bias. We almost found no CE occurs at the polymer in some particular tip bias and speed. It implies that the surface potential of probe were equal to copolymer's. In this study, the EFM shows the CE in the nanometer scale, and the contact charges have relations with tip bias (electric field) and tip speed (friction).

目 錄

誌 謝	i
摘 要	ii
Abstract	iii
目 錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第 1 章 緒論	1
1.1 簡介	1
1.2 文獻回顧	3
1.3 研究動機	5
第 2 章 實驗原理	6
2.1 接觸帶電	6
2.2 摩擦帶電	7
2.3 掃描探針顯微術 (SPM)	9
2.3.1 AFM 的原理與架構	11
2.3.2 AFM 讀取數據模式	13
2.3.3 AFM 的基本操作模式	14
2.4 AFM 微影術 (AFM Lithography)	20

2.5	靜電力顯微鏡 (EFM)	21
第 3 章	實驗方法與儀器	26
3.1	樣品製備	26
3.2	實驗方法	27
3.2.1	實驗步驟	27
3.2.2	AFM 微影術設定	28
3.3	實驗儀器簡介	29
第 4 章	實驗結果與討論	31
4.1	以 EFM 量測電荷	31
4.1.1	電荷計算方法	31
4.1.2	極化與電荷轉移	34
4.2	電荷抹除與衰減實驗	37
4.2.1	電荷抹除實驗	37
4.2.2	電荷衰減實驗	41
4.3	電壓對電荷產生之關係	42
4.4	移動速度對電荷產生之關係	45
第 5 章	結論	50
	參考文獻	51

表目錄

表 3.3-1 BudgetSensors multi75-E 探針規格	30
表 4.1-1 電荷轉移實驗參數.....	32
表 4.2-1 電荷抹除實驗參數.....	37
表 4.3-1 電壓對電荷產生之實驗參數	42
表 4.4-1 移動速度對電荷產生之實驗參數.....	46



圖目錄

圖 1.1-1 摩擦之後各物質帶電趨勢序列圖.....	2
圖 2.1-1 兩金屬接觸後電荷平衡示意圖	6
圖 2.1-2 兩種電荷轉移模型.....	7
圖 2.2-1 摩擦後兩物體間電子轉移示意圖.....	8
圖 2.3-1 掃描探針顯微術衍生之各種偵測功能與應用	10
圖 2.3-2 掃描探針之 SEM 圖.....	11
圖 2.3-3 掃描時針尖原子與樣品表面原子作用示意圖	12
圖 2.3-4 原子作用力與距離之關係圖	15
圖 2.3-5 接觸式之工作示意圖	15
圖 2.3-6 非接觸式之工作示意圖	17
圖 2.3-7 間歇接觸式之工作示意圖	18
圖 2.3-8 非接觸與間歇接觸模式示意圖	19
圖 2.5-1 探針震盪頻率偏移與相位偏移之示意圖.....	23
圖 2.5-2 EFM 靜電力顯微鏡工作示意圖	23
圖 2.5-3 探針電壓對相位偏移量關係圖	24
圖 3.1-1 樣品完成之剖面示意圖	26
圖 3.2-1 實驗步驟示意圖.....	27
圖 3.2-2 AFM 微影術工作畫面示意圖.....	28

圖 3.3-1 掃描探針顯微鏡.....	29
圖 3.3-2 BudgetSensors multi75-E 外觀結構示意圖.....	30
圖 4.1-1 電子能態(polymer)與費米能(Pt)之關係圖.....	31
圖 4.1-2 EFM 下觀察到的電荷轉移.....	32
圖 4.1-3 電荷強度與 EFM 訊號示意圖.....	34
圖 4.1-4 a)未極化前的分子排列示意圖；b)極化示意圖.....	35
圖 4.1-5 以探針施加電壓極化後 EFM 之訊號圖.....	37
圖 4.2-1 以探針將電荷抹除的 EFM 訊號圖.....	38
圖 4.2-2 電荷抹除 EFM 訊號的橫向剖面圖.....	38
圖 4.2-3 a)未抹除前的 EFM 訊號圖 b)抹除後的 EFM 訊號圖.....	39
圖 4.2-4 EFM 量測對電荷影響之訊號圖.....	40
圖 4.2-5 EFM 量測對電荷影響之訊號剖面圖.....	41
圖 4.2-6 EFM 訊號對時間衰減之關係圖.....	42
圖 4.3-1 改變寫入電壓的 EFM 訊號圖.....	43
圖 4.3-2 a)電荷量對寫入電壓關係圖；b)圖 a 零電荷放大圖.....	45
圖 4.4-1 改變探針移動速度的 EFM 訊號圖.....	47
圖 4.4-2 寫入電壓 1V 的移動速度對電荷量關係圖.....	47
圖 4.4-3 a)各寫入電壓下的電荷對速度關係圖；b)圖 a 零電荷放大圖.....	48

第 1 章 緒論

1.1 簡介

希臘人在西元前 600 年左右，從摩擦後的琥珀(AMBER)有吸引小東西的現象中，發現了靜電現象；直到西元 1600 年，英國人威廉吉爾伯特(William Gilbert)才開始有系統的研究，稱之為摩擦起電(Tribo-charging)，並發明驗電裝置去檢驗物體是否帶電。靜電(Static electricity)就是物體表面的電荷分佈不均勻，呈現非電中性的狀態，當正電荷分佈較多時則帶正電，反之則帶負電；當一個帶電的物體靠近或是接觸到另一帶不同電性的物體時，若彼此之間有一電位差，則會有電子轉移的現象，這現象即是靜電放電(Electrostatic discharge, ESD) [1]；在現實生活中，靜電放電的情況很常見，例如冬天時脫毛衣，會有噼哩啪啦的聲音，在開車門或是觸摸金屬門把時，常會有觸電的反應…等。

帶電現象與「接觸」有密切關係。即使不摩擦，物體只互相接觸就會發生靜電現象。單純接觸所引起的帶電現象稱為接觸帶電(Contact-charging)，其現象為電子由乾淨、清潔之金屬表面轉移到不同性質且介電常數較低的金屬表面上。此過程所必備的條件為兩金屬表面之間無雜質存在、表面間隔 nm (10^{-9} m) 以下，而且為絕對的電

導體。接觸帶電在很多場合下產生電荷量很少，主要是因為有效的接觸面積小。當乾燥的非金屬物質和金屬或其他帶電物質接觸時，可經由彼此摩擦而獲得電荷的現象稱為摩擦帶電。雖然摩擦帶電是一個常見的機制，其發生之原因仍有待進一步研究，但其中的一些現象已十分清楚，例如當兩種不同物質相互摩擦時，可估計此二者個別所帶電荷的電性正負。物質摩擦後所帶電荷之電性可見下圖 1.1-1。

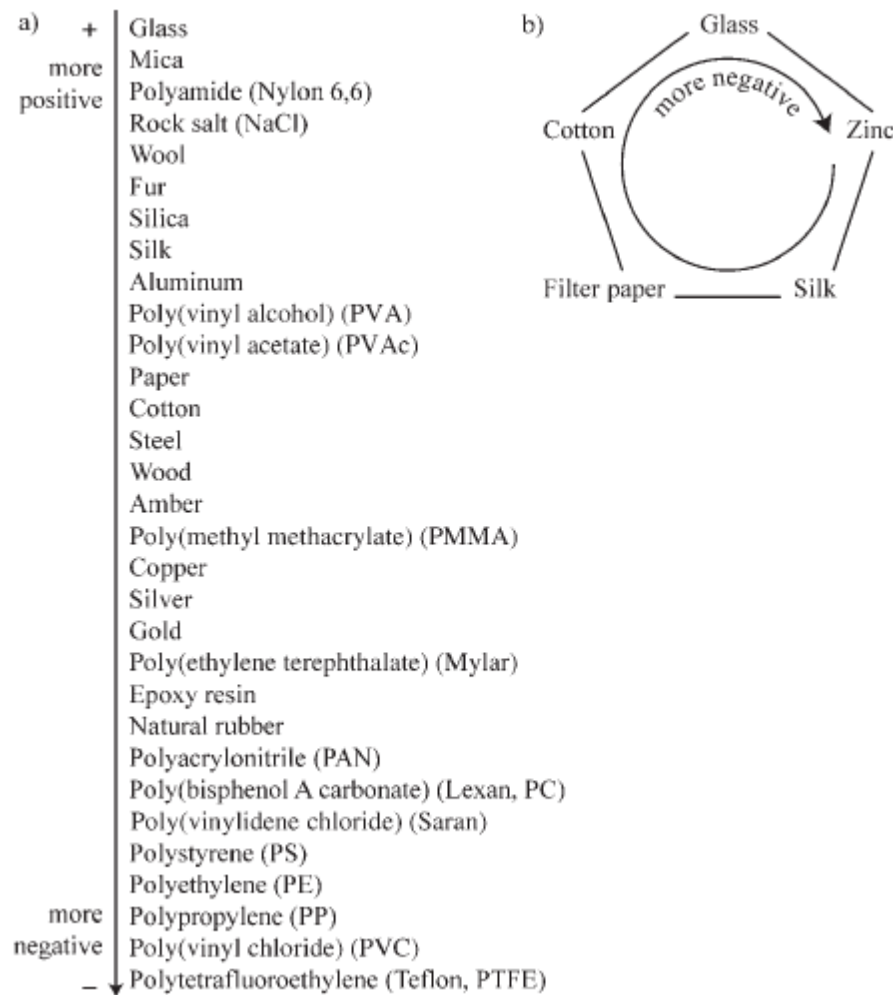


圖 1.1-1 摩擦之後各物質帶電趨勢序列圖 [2]

為兩金屬的兩物體表面直接接觸而作相對運動時會造成摩擦表面發生摩擦物理(tribo-physical) 和摩擦化學(tribo-chemical)現象的變化。摩擦物理現象包含熱效應(heat)、變形(deformation)、鍵結破壞(bond scission)等作用；而摩擦化學(tribo-chemical)現象則包含熱(thermal)、催化(catalytic)、電磁(electro-magnetic)、機械(mechanical)等作用。不管是摩擦物理或摩擦化學現象都會造成摩擦界面形成摩擦帶電。又摩擦帶電與接觸材料的導電性有關，依照材料的導電性可分為絕緣體-絕緣體、導體-絕緣體及導體-導體等三大類 [3]。在前人的實驗中，他們發現當導電探針與高分子薄膜接觸時，會在薄膜表面蓄積電荷，這個現象使我們對其產生興趣。且在現今的精密高科技產業中，高分子薄膜經常被用來做為其中的材料或是製程中不可或缺的東西，例如 CMOS 中的光阻、介電層、組裝中的絕緣層、及液晶顯示器中的配向層。因此了解微觀下的帶電現象對於學術與產業均有一定的幫助。

1.2 文獻回顧

關於導體-絕緣體的摩擦帶電與接觸帶電研究，自西元 1950 年開始一直有很多研究團隊對這塊領域持續探索，研究主要是起源於工業中的靜電現象，對於靜電現象在製程中的利弊討論，研究初期對帶電現象的研究大多指向離子的轉移所造成的，之後經由一連串的實驗與

分析，他們認為電荷是經由電子轉移而造成的，因此而有兩種電荷轉移的理論模型，並證實在導體與絕緣體間電子轉移的規則與導體金屬本身的功函數有很大關係，在西元 1969 至 1974 年間許多研究團隊，更發現了某些絕緣體的帶電現象不會因為摩擦金屬種類的改變而有變化。

J.W. Peterson [8]在控制環境下研究石英與鎳的接觸帶電現象，他發現在真空中有一個重要的起電機制，就是兩物體的接觸電位差會決定電荷的正負電性與其飽和的密度。J. Lowell [9]他們研究金屬與絕緣體間的接觸帶電與穿隧效應，發現了當兩物體接觸時，電荷會在數秒或是數分鐘內穿過 2 nm 的絕緣層，且在電荷密度很高的時候將兩物體分開，在分開的過程會有反穿隧效應(back-tunnelling)使得電荷都累積在表層。R.G. Cunningham 與 D.J. Montgomery [10]他們利用絕緣的帶子摩擦金屬滾輪，發現帶子上經由摩擦產生的電量與摩擦速度有關係且這些電荷是經由摩擦的熱所引起的，因此他們提出了電荷對速度關係式： $Q = Q_{max}[1 - e^{-\alpha v}]$ ， α 為一常數， v 為摩擦速度，由式子可以看出摩擦速度越快產生的電荷量就越多。

隨著現在進入奈米世界，精密科技的迅速發展，新的儀器不斷的被發明出來，也帶動著許多新的實驗方法出來，其中一項原子力顯微鏡(AFM)因為它具有可以量測靜電力與在奈米尺度下成像的功能，近

幾年也被下列研究團隊用來研究微觀下的電荷轉移，例如 B.D. Terris [11,12]，M. Saint Jean [13,14]，B. Gady [15] 等人。

1.3 研究動機

從前對於電荷轉移的研究均為巨觀下的現象研究，屬於大區塊性的群體行為，量測方法多為利用感應起電的方法量測電荷或是直接將待測端連接一電位計直接量測，因此對於微觀下的現象與物理機制還沒有較完整的研究，隨著掃描探針顯微術的普及與多元化的功能，讓我們能對奈米尺度下的物理現象進行研究，因此我們希望藉由這個實驗，利用掃描探針顯微術來觀察微觀下的電荷轉移行為，在固定探針與樣品兩者之間的接觸力下，藉由改變探針寫入電壓與移動速度來討論奈米尺度下電荷轉移的關係。

第 2 章 實驗原理

2.1 接觸帶電

接觸帶電(Contact-charging)是物體僅接觸就會帶電的現象，可考慮為金屬的接觸電位差，造成電子的移動。當相異之兩金屬 A、B 互相接觸時，電子會受到穿隧效應(Tunnel effect)的影響，使得電子會從功函數(Work Function)較小的金屬往功函數較大的金屬移動，因而形成電位差 [3]。此電位差等於兩金屬功函數之差，功函數的單位為 eV(Electron voltage)。如下圖 2.1-1 所示。

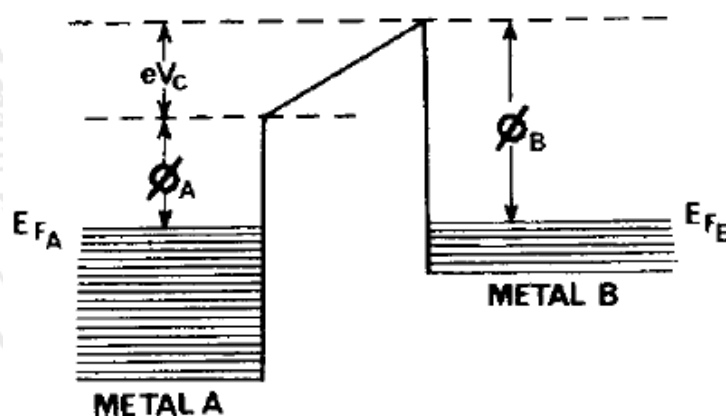


圖 2.1-1 兩金屬接觸後電荷平衡示意圖； $V_c = (\phi_B - \phi_A)/e$

V_c 為兩金屬的接觸電位差(contact potential difference)，等於功函數差除以電子電荷。所以當兩相異的物體作接觸時，電子會在接觸界面上移動，因此兩表面之間有電位差的現象發生，這現象即使是絕緣

體與金屬，或絕緣體與絕緣體的接觸也會發生。接觸帶電也可以視為接觸時物體表面吸附離子的移動。但是有關離子移動所導致的帶電現象實驗數據很少，且理論的探討也很少，因此一般多為討論電子的移動所導致的帶電現象。下圖 2.1-2 為前人提出的兩種電荷轉移模型 [2]。

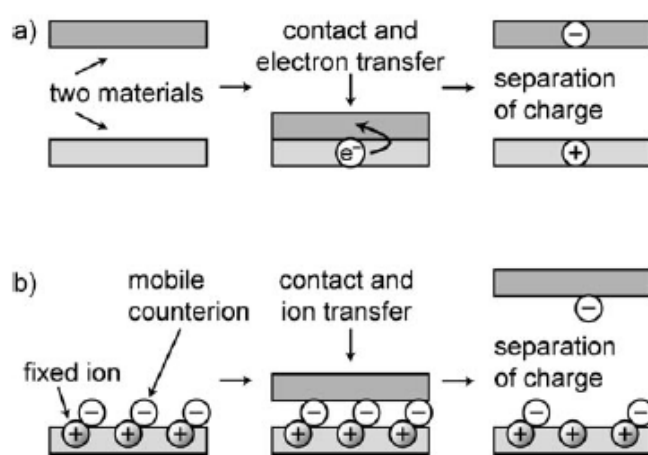


圖 2.1-2 兩種電荷轉移模型：a)電子(electron)轉移；b)離子(ion)轉移

2.2 摩擦帶電

透過摩擦兩絕緣物體，因摩擦提供了物體外層電子躍遷的能量，使得容易釋出電子的物體，釋出外層電子，另一物體接收其所釋出的電子，摩擦後將二者分開，釋出電子的物體會因為電子減少而帶正電，接收電子的物體會因為電子增加而帶負電，如下圖 2.2-1 所示，這就是摩擦帶電(Tribo-charging)的概念，雖然可以大概分辨出兩物體

摩擦時的帶電情形，但是當兩物體相互摩擦後所釋放及接收的電子數量還是會隨某些因素而改變，例如物體表面的平整度、彼此接觸面積的多寡、摩擦時施加的力道、摩擦速度...等都會影響。

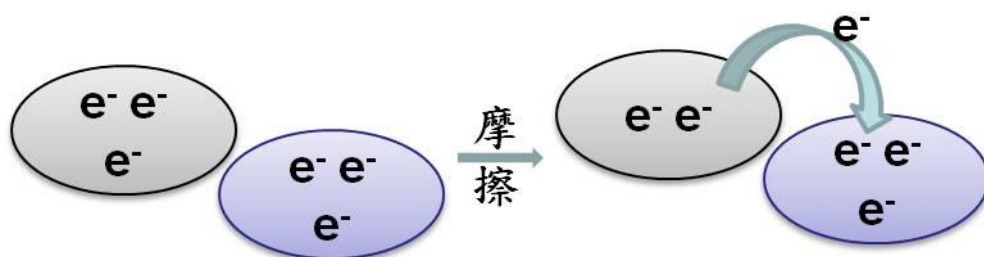


圖 2.2-1 摩擦後兩物體間電子轉移示意圖

在單純接觸下，摩擦界面上電荷的分離會經由這些物質層的表面而進行。物質表面的電子狀態或離子密度會因物質表面的組成而不同。物體表面的吸附層是物體表面與外在環境電荷交換相互作用下的結果，促使表面電位及帶電特性的改變。所以物體表面若有吸附水分，則電荷會呈現出假性電解離子的形式。這樣的表面相互摩擦的話，即使是表面吸附層短暫的被磨掉，局部露出物體原來的表面，但到最後還是會顯示出原來的帶電傾向。

2.3 掃描探針顯微術 (SPM)

掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)在過去的二十多年中，已經發展為觀察物體表面現象的一項重要技術，他的發明讓我們對分子與原子世界的探索多了一樣利器。相對於其他奈米尺度的檢測儀器來說，SPM 不特別要求在真空的環境下操作，而其中的 AFM 甚至不必對表面做特殊的處理，並不像掃描穿隧式顯微鏡 (STM) 一樣需要能導電的基板，就能得到解析度比光學顯微鏡好上許多的影像，使得 SPM 受到科學界及工業界廣泛的利用 [6]。

在 SPM 家族中，最早的是發展於 1980 年代初期，由 G. Binnig 及 H. Rohrer 發明的掃描穿隧顯微術(Scanning Tunneling Microscopy, STM)，利用樣品與針尖之間的穿隧電流，對於距離非常敏感的機制，用來觀察樣品表面的形貌。因為機制的不同，STM 的解析度可輕易的突破光學顯微鏡的極限，因此最常被用來觀察導電樣品的表面，特別是在超高真空的環境下，STM 能輕易的達到原子級的解析度。

繼 STM 於 1982 年問世之後，1986 年 G. Binnig、C. F. Quate 與 C. Gerber 發明原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)。不同於 STM 以針尖與樣品之間的穿隧電流作為量測的機制，SPM 以針尖與樣品之間的原子力作為量測的機制。這裡談到的原子力包含了凡德

瓦力與排斥力；其中凡德瓦力為原子間電偶極與誘導電偶極之間的吸引力，屬於原子間長距離的作用力，其效應在距離約數十埃 (Angstrom) 時較為明顯；而排斥力則是在距離拉近至數個埃左右，電荷互斥才開始作用。下圖 2.3-1 為 SPM 各衍生功能樹狀圖。

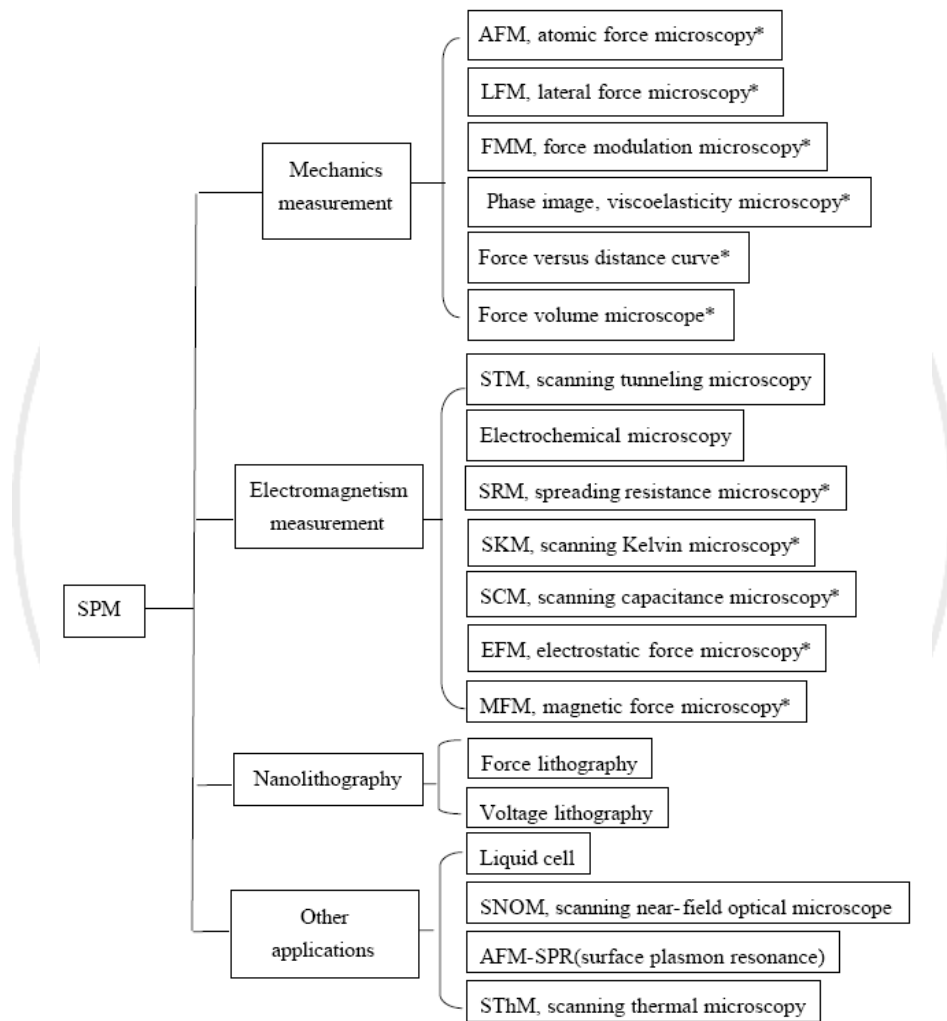


圖 2.3-1 掃描探針顯微術衍生之各種偵測功能與應用

本實驗是利用可以在大氣環境下工作的靜電力顯微鏡(EFM)來量測並檢驗電荷區域的分佈，而靜電力顯微鏡是由原子力顯微鏡(AFM)

對介電材料所發展出來的顯微術。所以下面我們會先介紹原子力顯微鏡的工作原理再接著介紹靜電力顯微鏡。

2.3.1 AFM 的原理與架構

AFM 是目前所有 SPM 中運用最廣泛的一種，AFM 的探針是由針尖附在懸臂(Cantilever)前端所組成，如下圖 2.3-2 為探針針尖與懸臂之 SEM 圖。當探針與樣品表面接觸時，由於懸臂的彈性係數與原子間的作用力常數相當，因此針尖原子與樣品表面原子的作用力便會使探針在垂直方向移動，使雷射光路因懸臂彎曲產生變化，藉由光槓桿原理反射至感應位置上的光感測器(PSPD)上，利用光槓桿原理可以將探針垂直方向的變化量作放大處理，其示意圖如下圖 2.3-3，藉由 PSPD 收集資訊再送至掃描系統及回饋電路分析處理，我們便能利用這個機制調整樣品與探針的距離，在掃描過程維持固定的原子力，使 AFM 能達到奈米尺度的解析度。

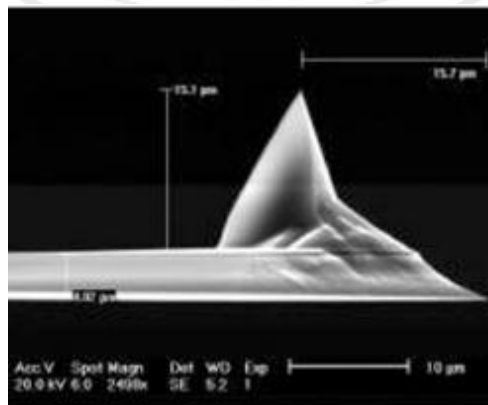


圖 2.3-2 掃描探針之 SEM 圖

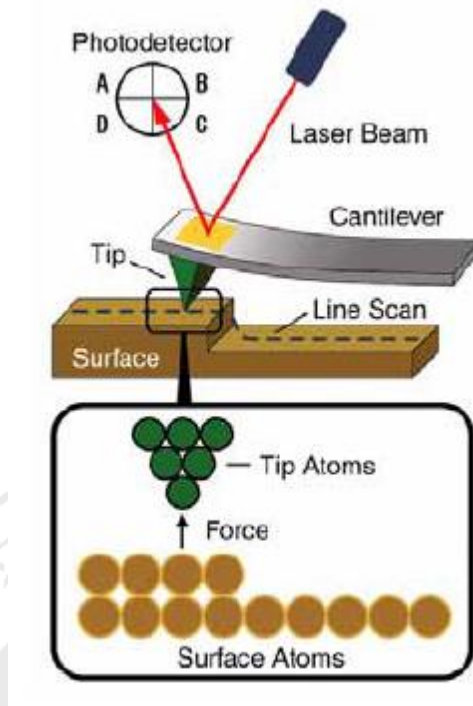


圖 2.3-3 掃描時針尖原子與樣品表面原子作用示意圖 [4]

AFM 的系統架構主要可分為三個部分，作用力感測部分，懸臂偏移量(Position)感測部分，回饋系統(Feedback system)：

- A. 作用力感測部分：使用懸臂上的探針來偵測原子之間凡得瓦力的變化量，要量測不同特性的試片或操作模式的不同，就會選擇不一樣規格的探針，例如：懸臂長度、寬度、形狀或彈力係數以及探針的深寬比等。
- B. 懸臂偏移量(Position)感測部分：當探針與試片有了交互作用後，使得懸臂擺動，照射在懸臂末端的雷射光，其反射光位置也有所改變，PSPD 便將此偏移量的訊號紀錄下來，供系統作處理。

C. 回饋系統(Feedback system)：PSPD 所紀錄的訊號在此系統中會當作回饋訊號，使掃描器作適當位移以維持原先的設定值(Set-point)，以達到成像的目的。如當系統掃描時，偵測到的訊號大於或小於設定值，回饋系統會將誤差值訊號(Error signal=偵測訊號－設定值)轉換成驅動掃描器的電壓訊號，使掃描器作收縮或伸展動作，使探針與材料表面間的作用力維持設定值。

2.3.2 AFM 讀取數據模式

若以讀取的數據種類來區分的話，通常有以下兩種模式，有等力模式(Constant force mode)、等高模式(Constant height mode)：

I. 等力模式 (Constant force mode)

等力模式是最常用到的讀取模式。簡單的來說，也就是讓作用力維持一個固定的設定值，當針尖在掃描的過程中遭遇到高低起伏，作用力便隨著改變，而此時回饋電路發揮作用，調整針尖與樣品間的相對距離使得作用力保持固定，而在整個掃描的過程中，掃描器上下調整的距離將被記錄下來，而這個記錄正對應於表面的形貌，一般來說稱為高度影像(Height image)，或是形貌影像(Topography image)。

II. 等高模式 (Constant height mode)

在等高模式之下，回饋電路以及掃描器 Z 方向的功能皆不作用，也就是在掃描的過程中，探針的偏移量或是振幅的改變量直接記錄下來，得到的影像亦為表面地形的影像。但在此時擷取的訊號是雷射的偏移或振幅的改變量，必須經過換算才能得知實際的高低落差值；且作用力大小隨著表面的高低起伏而有所改變，因此樣品及針尖都容易受到損害；但由於不需回饋，掃描速度可提升數倍至數十倍。因此等高模式通常用在較平坦以及小範圍的掃描區域。

2.3.3 AFM 的基本操作模式

如下圖 2.3-4 所示，當探針逐漸接近樣品時，凡德瓦爾力會使得探針的懸臂產生偏折，探針與樣品的作用力隨著兩者間的距離縮短，會漸漸的產生吸力，當距離縮短到一定後，其作用力會因兩者的原子太過靠近使得電子雲互相排斥而漸漸轉為斥力。

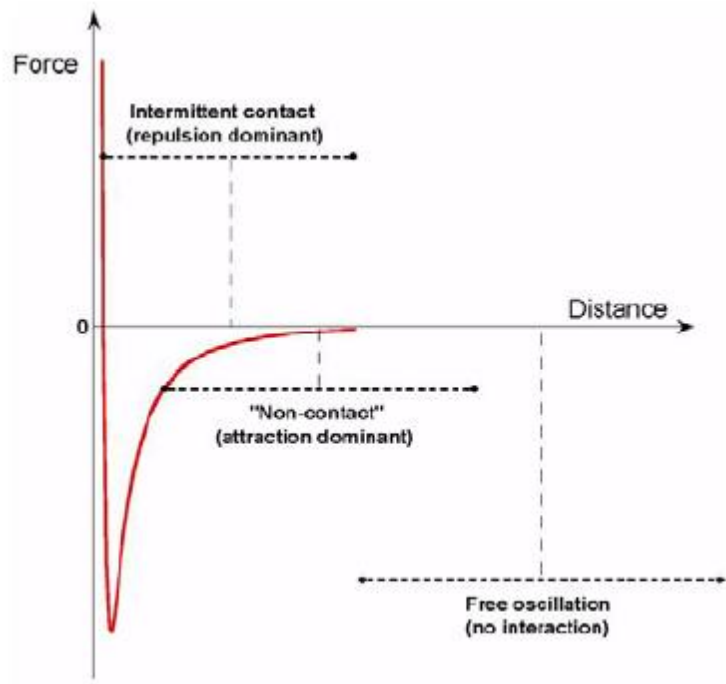


圖 2.3-4 原子作用力與距離之關係圖 [4]

根據這種從吸力轉為斥力的改變，目前有三種基本操作模式，可區分為接觸式(Contact)、非接觸式(Non-contact)及間歇接觸式(或稱為輕敲式，Intermittent contact or Tapping)三大類。

A. 接觸式 (Contact mode)

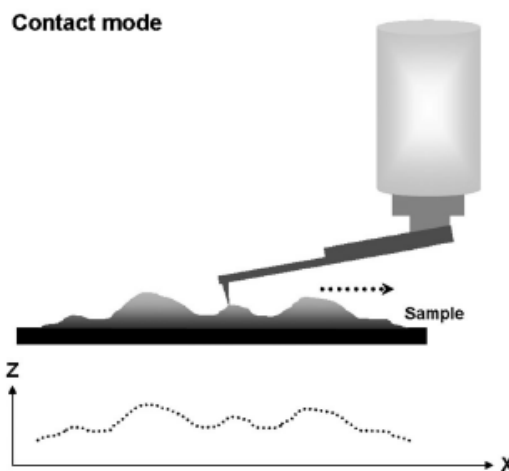


圖 2.3-5 接觸式之工作示意圖 [16]

在此模式下，探針與樣品表面做單純的物理性接觸。當探針以小於與樣品幾 nm 的距離下工作時，使得探針懸臂彎曲的作用力屬於排斥力且其凡德瓦爾力曲線的斜率很高，所以探針對於與樣品距離改變因而所造成作用力的變化也較敏感，但在此模式下較容易造成樣品或探針的損毀，對於某些樣品來說，較大的作用力能夠提升解析度，因此選擇適當的作用力對於接觸模式 AFM 是非常重要的。接觸式在操作的過程中，有幾種情況會不利於接觸模式 AFM 的使用：當表面與針尖的橫向作用力較大時，將使得讀取的影像失真。空氣中的水氣使得針尖與表面存在著一層水膜，而針尖與表面靠近時，毛細現象的作用力(Capillary force)會使針尖與表面存在黏滯力，因而降低了解析度。當掃描較軟的樣品，例如高分子、生物樣品、或是較軟的薄膜時，因為探針直接接觸到樣品，因此可能使得樣品及針尖受到損傷。在接觸模式 AFM 下所衍生的偵測功能：力調變顯微鏡(Force modulation microscopy, FMM)、側向力顯微鏡(Lateral force microscopy, LFM)等。

B. 非接觸式 (Non-contact mode)

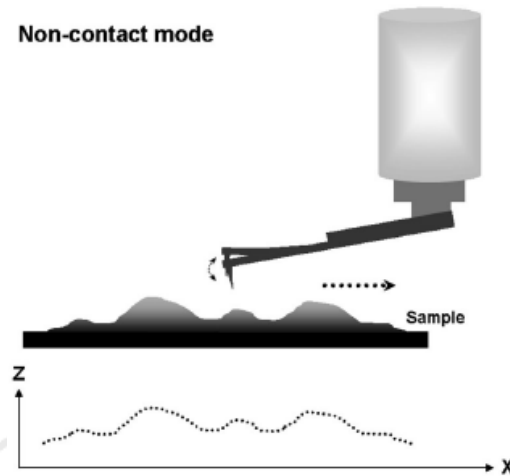


圖 2.3-6 非接觸式之工作示意圖 [16]

為了避免在掃描的過程中損傷到樣品，非接觸式的 AFM 便隨著被發展出來。探針在此模式中以振盪的方式接近樣品表面，其工作的距離屬於凡德瓦爾力曲線中吸引力的距離上，因此必須使用振動及調變的技術(Vibration and Modulation Techniques)來改善訊號對雜訊的比例(Signal/Noise)，藉由監測懸臂受吸引力的影響，而造成探針的振幅，頻率或相位的變化來得到樣品表面形貌資訊。當樣品與針尖距離接近時，由於凡德瓦力的作用會使得振幅變小，回饋電路收到振幅變小的訊號後，再去驅動壓電陶瓷掃描器改變樣品的位置，而使得振幅回到設定值，就能得到樣品高度的影像。利用振動及調變的技術有幾個主要的優點：減少針尖與樣品不必要的相互作用力，特別是橫向作用力。利用系統共振的特性，相較於靜止的量測，有效的改善因為距離拉遠而衰退的靈敏度。記錄額外的參數，例如懸臂樑振盪時的相位

角(Phase)，以其數值的恆定作為新的回饋機制的可能性。減少雜訊的影響，例如來自於橫向力的雜訊。而這些優點在其後發展出的間歇接觸式 AFM 中仍被保留下來。

C. 間歇接觸式 (Intermittent contact or Tapping mode)

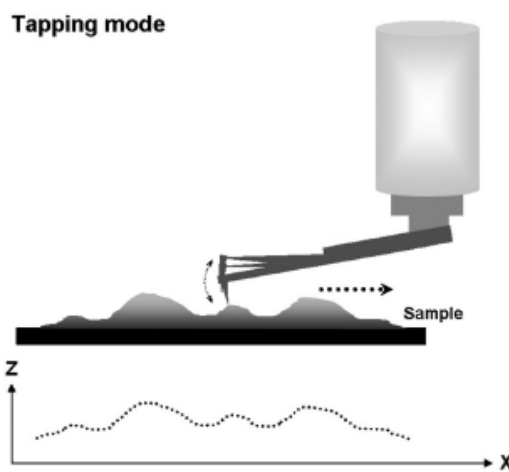


圖 2.3-7 間歇接觸式之工作示意圖 [16]

由於非接觸式的操作之下，雖然利用振盪與調變的技術改善解析度，但比起接觸式的解析度仍有相當大的差距，因此發展出結合接觸式與非接觸式兩者優點の間歇接觸式 AFM，綜合了兩者的特點，在耐用度以及解析度上取得平衡點，是間歇接觸式 AFM 經常被運用的原因，此種模式也是以振盪的方式接近樣品表面，但探針工作的位置保持在斥力的位置上，介於接觸模式與非接觸模式間，對於樣品與探針的傷害較小且也提高感測靈敏度，由於只有在振盪的最低點才會敲擊到樣品表面，所以又稱為敲擊式模式(Tapping mode)。在非接觸式與敲擊式 AFM 下所衍生的偵測功能：磁力顯微鏡(Magnetic force

microscopy)、靜電力顯微鏡(Electrostatic force microscopy)、表面電位顯微鏡(Surface Kelvin microscopy)、掃描電容顯微鏡(Scanning capacitance microscopy)、相位偵測顯微鏡(Phase detection microscopy)等。

形貌取得方式的差異，在接觸式模式中，主要是利用比較器(Comparator)與 Z 軸回饋系統(Feedback system)以產生回饋電壓訊號來控制壓電陶瓷材料，使得在掃描過程中維持探針固定的偏折量，每個位置的回饋訊號經由電腦紀錄後，就能轉換成樣品的形貌影像圖。而相對的間歇接觸模式與非接觸模式則是在掃描過程中，經由波形產生器(Function generator)使得探針產生振盪，利用比較器與 Z 軸回饋系統以產生回饋電壓訊號控制壓電陶瓷材料來調整探針與樣品的距離，使得探針在掃描過程中都保持固定的振幅，如下圖 2.3-8 所示。

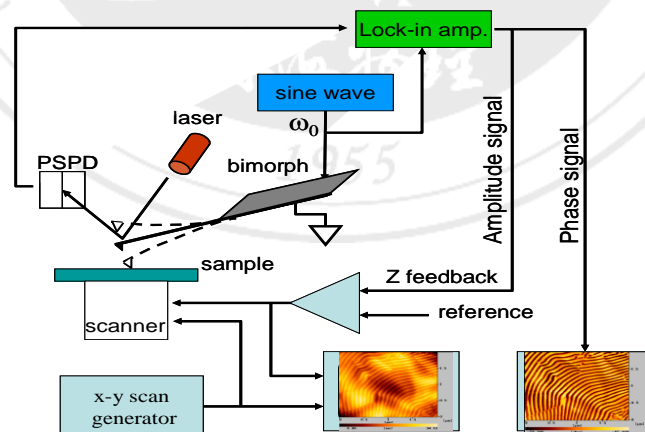


圖 2.3-8 非接觸與間歇接觸模式示意圖，於掃描過程中維持固定振幅

2.4 AFM 微影術 (AFM Lithography)

AFM 除了能夠量測樣品形貌以外，還有一個重要的衍生技術，也就是 AFM 微影術(AFM Lithography)。簡單來說，AFM 微影術就是利用 AFM 在樣品上的特定區域做敲擊(接觸)或是氧化的動作，藉此來造成細微的形貌或結構上的差異，這將能應用在製造極為微小的元件之製程上。AFM 微影術大致可以分為兩種做法：其中一種方法是以力學方式的微影技術，這種方法通常是使用在表面較軟的樣品上，例如有聚合物構成的軟薄膜表面，利用 AFM 針尖敲擊(接觸)樣品表面，使其形貌上不同於未受敲擊的區域，這種方法只可以用來改變樣品的形貌，而樣品的本質實際上並沒有任何的改變；另一種方法則是利用針尖引發的局部氧化技術(Tip-induced local oxidation)，在針尖與樣品接觸的微小範圍之內，藉由電化學的反應成長出細微的氧化物結構在樣品基板上。不同於前一種方法，局部氧化技術會造成樣品本質及形貌上的改變，而這正是它能夠有潛力應用在元件製造上的原因。

局部氧化技術是在帶有水氣的空氣中，利用導電的 AFM 探針，在探針與樣品間施加一個電壓。在此種大氣環境的條件之下，水氣會使得針尖與樣品間形成水膜(Water meniscus or Water film)，而在水膜所包含的區域之內，樣品與針尖正好成為電化學反應中的陽極及陰

極，水膜中解離的氫氧根離子，正好提供了陰離子的來源，進而導致樣品基板物質產生氧化物。

在九十年代中期開始，由於當時半導體技術的限制，傳統的光學微影技術所能達到的線寬，已經不能滿足製程上的需求；而電子束微影技術雖然普遍，但是其解析度不只會受到電子束半徑的限制，且光阻與基板的電子散射也會使得尺寸無法最佳化；再加上當時 AFM 的逐漸普及，因此吸引了許多的研究人員投入 AFM 局部氧化相關技術的研究，希望藉由深入瞭解此技術，能夠將其應用於元件的製程技術上，而使得製程技術的尺度上有突破性的進展。

而本實驗使用的 AFM 微影術是屬於在接觸模式下以力學的方式於樣品上施加一正向力，利用不同的探針移動速度(不會造成形貌改變)與探針電壓(不會產生氧化反應)來進行實驗。

2.5 靜電力顯微鏡 (EFM) 1955

靜電力顯微鏡(EFM) [7]，是從 Tapping Mode 衍生出來的一種成像模式，主要為量測樣品上方的電場梯度變化，並藉由 Lift Mode 來完成。一般所使用的 EFM 探針都鍍有 Cr/Pt 等金屬的薄膜作為導電層。一般在非接觸模式與輕敲模式下操作，於實際操作上，通常選擇

接近自然共振頻率點 W_0 附近的頻率點 W^* 作為振盪頻率，當受到外在作用力的影響時，共振頻率將會改變成 ω ，當受到吸引力的作用時，則 ω 將會變小，斥力時， ω 將會變大。相對的其相位 P 點，將會因吸引力作用改變而位移到 P_a 點、因斥力作用而位移到 P_r 點，如下圖 2.5-1 所示。所以我們可以從相位變化的來判定額外作用在探針的作用力是屬於吸引力、還是斥力。藉此可分析樣品表面的電荷分布，極性等等。在實際操作下，為了降低形貌起伏變化對相位變化的影響，我們讓探針於 Tapping mode 下先做第一次的掃描，此時電腦紀錄下樣品形貌的高低起伏，第二次以 Lift mode 的方式將探針提起離開樣品表面一段距離，依據第一次記錄下來的形貌高低，再掃過一次，此時探針會施加一偵測電壓，其相位變化將主要受到樣品其他特性對探針偵測電壓的交互作用力影響。如圖 2.5-2 所示當帶有正電荷的探針經過樣品表面帶有正電荷的區域時將受到斥力的作用力，相位將變得比較大，經過負電荷的區域時將受到吸引力的作用力，相位將變的較小，所以可從相位的變化來判斷電荷的分佈和種類。

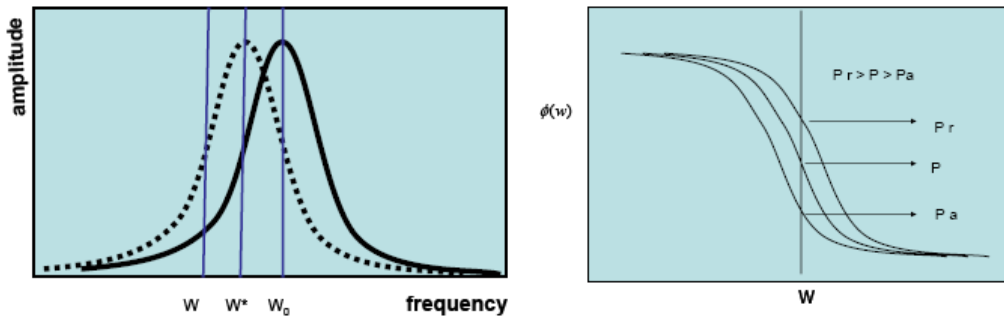


圖 2.5-1 探針震盪頻率偏移與相位偏移之示意圖

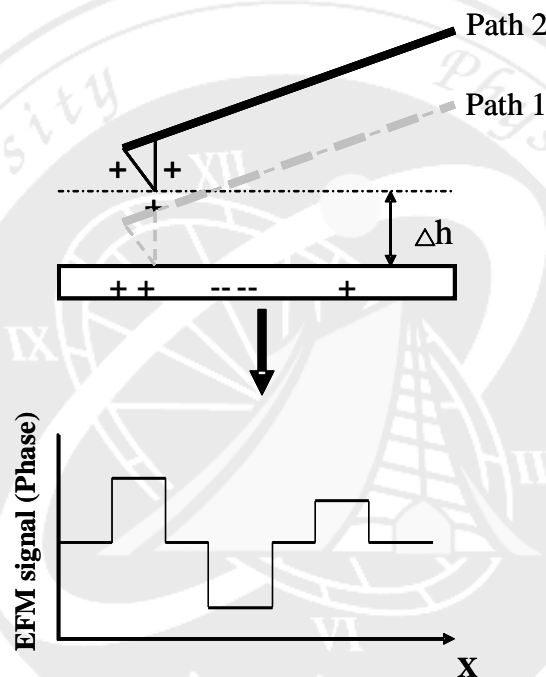


圖 2.5-2 EFM 靜電力顯微鏡工作示意圖

在實驗開始前，我們先為了了解在 EFM 下的偵測電壓對 EFM 訊號的是否有影響，所以先做了以下的實驗跟推導，我們直接在沒有電荷產生的 PMMA 薄膜，以不同的偵測電壓觀察其相位對偵測電壓的變化，因為額外的偵測電壓與樣品間產生電容力作用使得探針共振頻率從 f 變為 f^* ，如下面的推導。

$$f = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{式 2.1}$$

$$f^* = f + \Delta f \quad \text{式 2.2}$$

$$\Delta f = \frac{1}{2} \frac{\Delta k}{k} f \quad \text{式 2.3}$$

由於 $\Delta k = -\frac{\partial F}{\partial Z}$ 且電容力 $F_C = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial Z} V^2$ 所以 $\Delta k = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} V^2$ ，而且

電容力中的電容 C 和針尖形狀有關，因此可以將其忽略。

$$\Delta \varphi \propto \Delta f \propto \Delta k \propto F_C \propto V^2$$

由上面我們可以知道，探針的相位變化量 $\Delta \varphi$ 將正比頻率變化量 Δf 與偵測電壓的 V 平方。

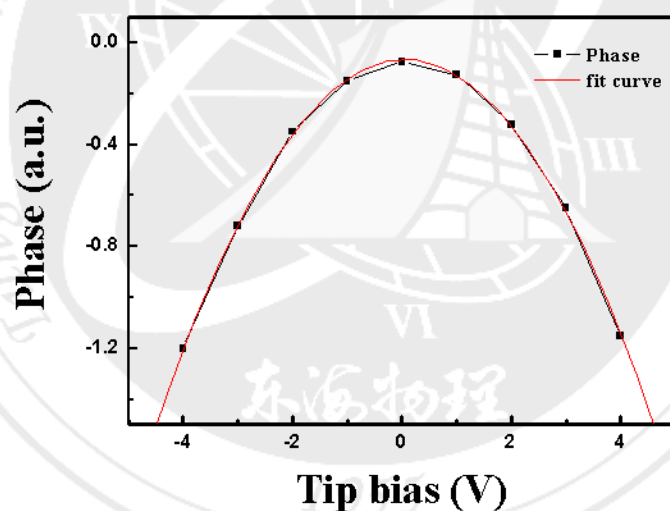


圖 2.5-3 探針電壓對相位偏移量關係圖

我們改變偵測電壓從 -4 V 到 $+4 \text{ V}$ 所得到的結果，如上圖 2.5-3，也與上式推導結果吻合，此時我們將針側電壓固定，所以當探針經過有電荷 Q 的區域時將額外受到電荷的作用力 F_Q ，

$$F_Q = \vec{E} \cdot \vec{Q} \quad \text{式 2.4}$$

$$f^* = \sqrt{\frac{k + \Delta k + k_Q^*}{m}} = f + \Delta f_Q^* \quad \text{式 2.5}$$

$$\Delta k = -\frac{\partial E}{\partial Z} Q \quad \text{式 2.6}$$

所以我們在固定偵測電壓下時，電荷力的大小將與電荷大有有關係

$$\Delta\varphi \propto \Delta f^* \propto \Delta k_Q^* \propto Q$$

因此 EFM 訊號所偵測到的相位變化量也就與電荷力 F_Q 成正比，當電荷量越大則相位變化量就越多。



第 3 章 實驗方法與儀器

3.1 樣品製備

首先將 ITO 玻璃，依序用去離子水、乙醇、丙酮各用超音波震盪器震洗 10 分鐘，再用氮氣將其吹乾備用。然後用旋轉塗佈機以轉速 4000 rpm 將 PMMA 塗佈於 ITO 玻璃基板上，其相對位置示意圖如圖 3.1-1 所示，最後將 PMMA 薄膜放在加熱板以 120°C 加熱並硬烤 40 分鐘使溶劑揮發，完成 PMMA 薄膜的製備，薄膜厚度約 200 nm 左右。

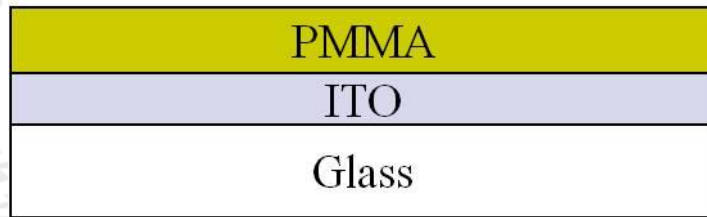


圖 3.1-1 樣品完成之剖面示意圖

3.2 實驗方法

3.2.1 實驗步驟

本實驗是在大氣環境下利用鍍有金屬(Pt)的掃描探針對高分子薄膜(PMMA)進行電荷轉移實驗，樣品的 ITO 玻璃基板有接地，實驗步驟如下：

步驟一：在接觸模式下設定較小的 Set-point 下針，再利用 AFM 微影術設定好圖形與實驗參數，例如速度、電壓、下壓力。

步驟二：執行 AFM 微影術(因為探針與樣品接觸並有相對運動，所以在這步驟中產生了電荷轉移)。

步驟三：轉為輕敲模式，利用靜電力顯微鏡觀察電荷分布與其強度。

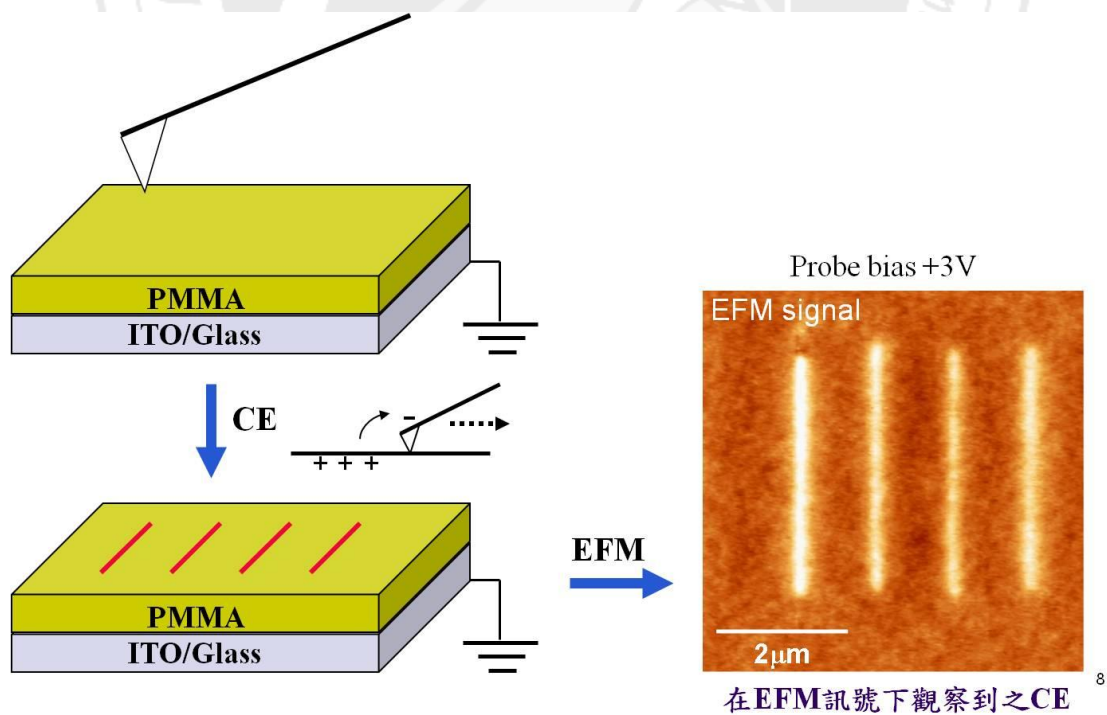


圖 3.2-1 實驗步驟示意圖

3.2.2 AFM 微影術設定

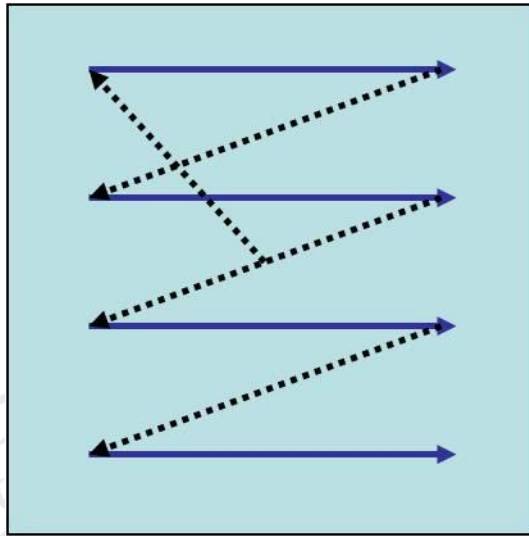


圖 3.2-2 AFM 微影術工作畫面示意圖

藍色實線代表掃描探針實際施加一下壓力接觸於樣品之上，正向力的大小視實驗情況而定，在此同時我們一併設定了探針移動速度與探針寫入電壓，因此在掃 EFM 影像後所得到的訊號圖，就是探針實際走在樣品上進行摩擦，在此過程中產生了電荷交換行為。

因為探針依照設計圖在換路徑的時候，還是會與樣品表面有所接觸，因此為了避免多出來的路徑影響實驗結果，我們設計了黑色虛線這個路徑，藉由改變下壓力設定值，使掃描頭上的壓電材料產生一個假退針的行為，將探針提起一個高度不與樣品接觸。

3.3 實驗儀器簡介



圖 3.3-1 掃描探針顯微鏡

本實驗所使用的掃描探針顯微鏡，其詳細規格如下：

型號：Molecular Imaging PicoPlusII

掃描範圍：90um * 90um

掃描模式：Contact mode, tapping mode

訊號分析：Electrostatic Force Microscope, Lateral Force Microscope

本實驗所使用的探針，其詳細規格如下表：

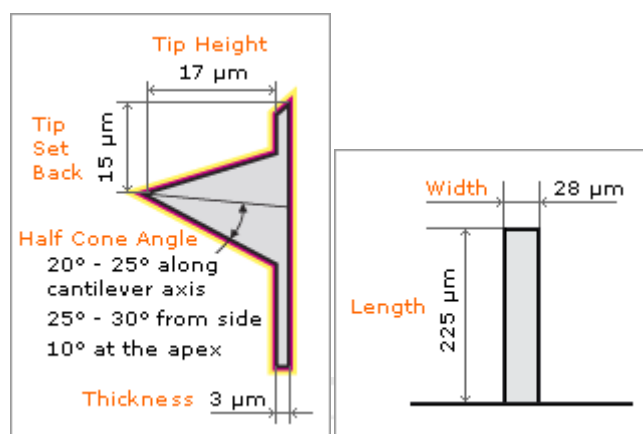


圖 3.3-2 BudgetSensors multi75-E 外觀結構示意圖 [17]

表 3.3-1 BudgetSensors multi75-E 探針規格 [17]

	value	range
Resonant Frequency	75 kHz	± 15 kHz
Force Constant	3 N/m	1 N/m to 7 N/m
Length	225 μm	± 10 μm
Mean Width	28 μm	± 5 μm
Thickness	3 μm	± 1 μm
Tip Height	17 μm	± 2 μm
Tip Set back	15 μm	± 5 μm
Tip Radius	< 25 nm	
Coating	Conductive Cr/Pt on both sides	
Half Cone Angle	20°-25° along cantilever axis 25°-30° from side 10° at the apex	
Contact Resistance	300 Ohms on platinum thin film surface	

第 4 章 實驗結果與討論

4.1 以 EFM 量測電荷

4.1.1 電荷計算方法

在 J. Lowell 的研究中，他們發現某些高分子材料上的電荷轉移產生的電性與金屬功函數有關係 [5]，當金屬的費米能階(Fermi Level)對在 Acceptor state 摩擦後會帶正電，反之對在 Donor state 摩擦後會帶負電。而我們所使用的 PMMA 就是屬於這些材料的其中之一，掃描探針上所鍍的金屬為 Pt，依照文獻紀載，以金屬 Pt 去摩擦 PMMA 以後，PMMA 表面所蓄積的電荷為正電荷，其電子能態與費米能階的相對位置如下圖 4.1-1 所示，因此我們做了一個實驗來觀察此一現象在微觀條件下是否與巨觀下有差異，下表 4.1-1 為實驗所用參數：

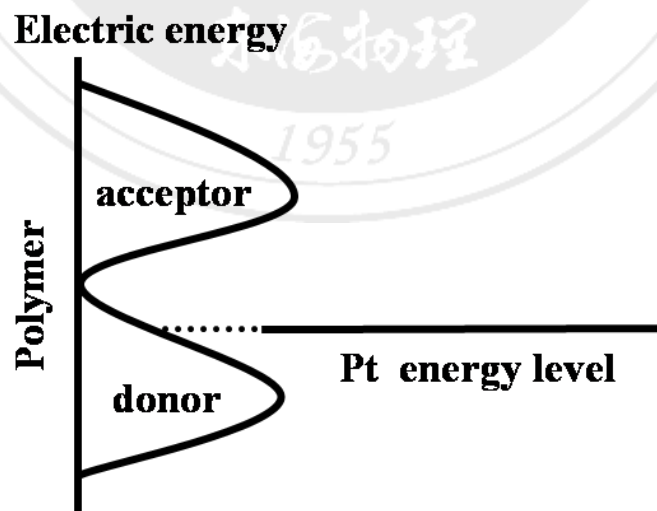


圖 4.1-1 電子能態(polymer)與費米能(Pt)之關係圖

表 4.1-1 電荷轉移實驗參數

Contact mode	Friction		
Set point	Force set point	Tip bias	Tip speed
0.05 V	0.2 V	0 V	0.01 $\mu\text{m/s}$

以上表 4.1-1 的條件在 Contact mode 下畫五條平行線以後，接著轉換模式掃 EFM，此時 EFM 所使用的偵測電壓為 +3 V，最後其 EFM 訊號成像圖如下圖 4.1-2，由圖中我們可以發現有五條較背景值還亮的平行線，此為探針剛走過的路徑，經由 EFM 原理判定，當探針走過帶有正電荷的區域，會受到斥力的影響，使相位變的較大，因而使 EFM 訊號變亮，所以此實驗條件下所產生的電荷為正電荷，與巨觀下觀察的結果相同。

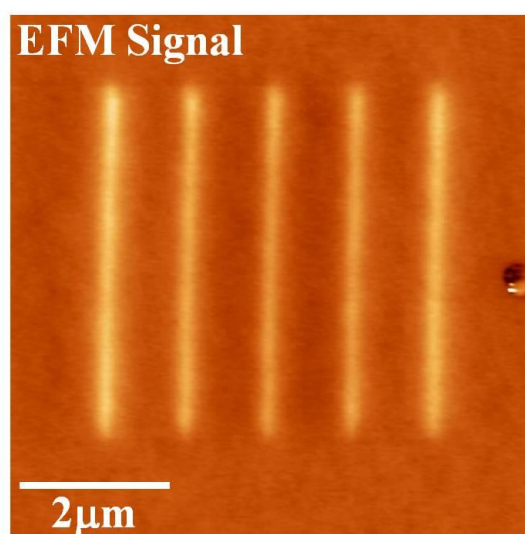


圖 4.1-2 EFM 下觀察到的電荷轉移

且為了避免讀者混淆，以下實驗結果之 EFM 訊號圖均使用偵測電壓 +3 V，EFM 訊號亮的為正電荷而暗的為負電荷。接著為了證明我們以 EFM 來量測 PMMA 上產生的電荷並量化是可行的，我們先假設在掃 EFM 時探針上所施加的電壓為一個高斯分佈 $g(t)$ ，而摩擦產生在 PMMA 上的電荷場為一個高斯分佈 $f(t)$ ，經由摺積法 (convolution)，我們知道兩個高斯分佈的摺積亦為另一個高斯分佈，如下式推導，

$$f(t) = \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\mu_1)^2}{2\sigma_1^2}} \quad \text{式 4.1}$$

$$g(t) = \frac{1}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\mu_2)^2}{2\sigma_2^2}} \quad \text{式 4.2}$$

$$f(t) * g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} e^{-\frac{[t-(\mu_1 + \mu_2)]^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \quad \text{式 4.3}$$

而摺積有乘法律 $(af) * g = f * (ag) = a(f * g)$ ； a 為常數且 $f(t)$ 、 $g(t)$ 皆為歸一化後的高斯函數。所以我們可以將 EFM 的訊號想像成探針電壓與電荷場兩個高斯摺積以後形成的另一個高斯分布，其大小會正比於電荷場的高斯，而 $Q = \int a f dt$ 為電荷場高斯之面積積分且 $f(t)$ 為歸一化的高斯函數，所以常數 a 即等於電荷場高斯的高度，因此我們實驗數據所取的電荷強度即是將 EFM 訊號的最大值取數點相加再平均而得的，如下圖 4.1-3 所示。

$$\int a(f * g) dt \propto \int a f dt \propto a \propto Q$$

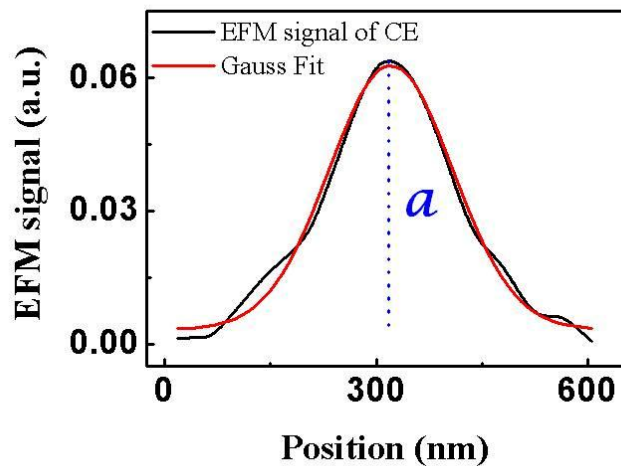


圖 4.1-3 電荷強度與 EFM 訊號示意圖

由於我們實驗進行摩擦與偵測均使用同一支探針，因此對於探針針尖會有一定的磨損程度，像是針尖半徑變大會使得摩擦的接觸面積增加使產生的電荷量增加，針尖半徑變大也會對 EFM 訊號有影響，會使其半高全寬變得比一開始實驗時還要寬一些，但是其高寬比例是一定的，而我們實驗所取之電荷是取 EFM 訊號之高，因此對於實驗數據的影響其實不大。

4.1.2 極化與電荷轉移

PMMA 在前人的利用 SPM 研究下已發現金屬探針與材料之間會造成電荷轉移的現象。良好的導電探針在接觸模式與輕敲模式下操作，都會造成電荷的轉移，即使有極化現象也會因電荷的影響而不易

偵測。一般未經過極化處理的 PMMA 分子，其排列方式如下圖 4.1-4a 所示，沒有規則與順序的排列，分子偶極矩以箭頭方向表示。我們假設 PMMA 分子在電場 \vec{E} 下其偶極矩 \vec{p} 會因扭矩 \vec{N} 的作用 ($\vec{E} = \vec{p} \times \vec{N}$)，使得 \vec{p} 平行於 \vec{E} ，而在 Copolymer 產生極性 \vec{P} 。極性 \vec{P} 可以用表面束縛電荷 $\bar{\rho}$ 來表示，在此 $\bar{\rho} = \vec{P} \cdot \vec{n}$ ，且 \vec{n} 垂直於表面，所以極化發生時，表面帶有和施加於探針的電壓相反符號的電荷，如下圖 4.1-4b 所示。

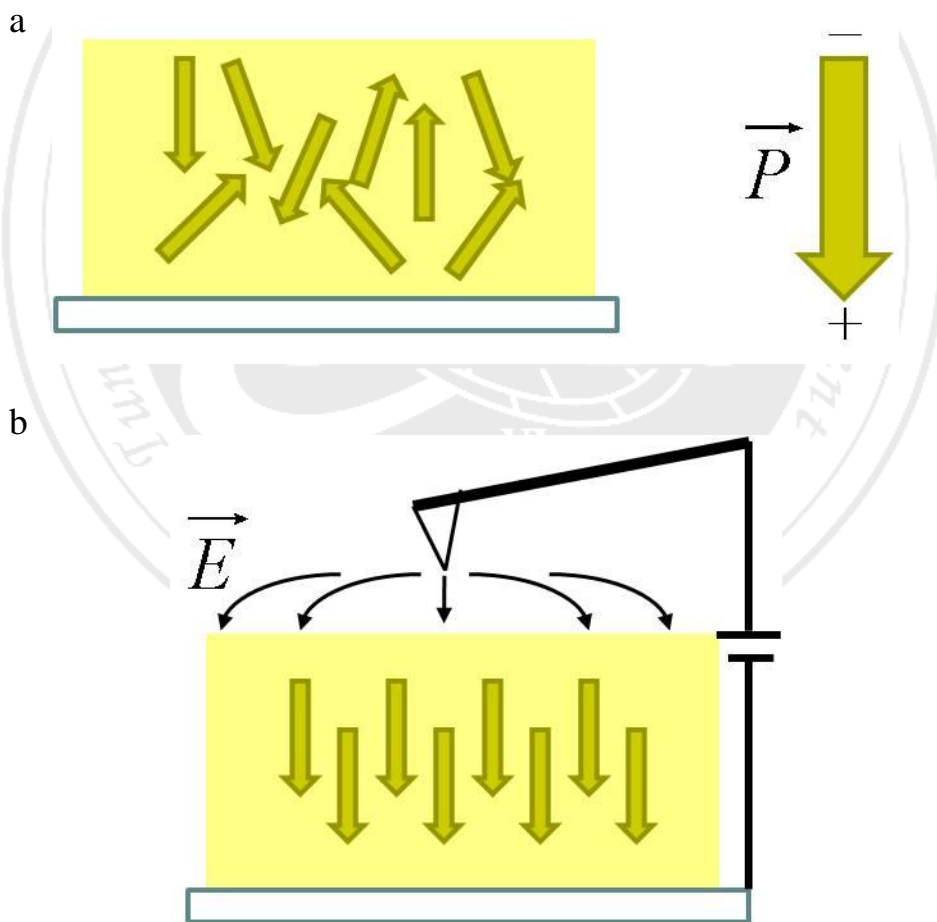


圖 4.1-4 a)未極化前的分子排列示意圖；b)極化示意圖

在實驗的初期，我們在接觸與輕敲模式下，使用鍍有 Cr/Pt 薄膜的全新導電探針，於探針上施加電壓後會造成電荷的轉移，而在 PMMA 薄膜上留下電荷。由之前實驗量測理論所提，EFM 其相位訊號會隨探針與樣品間的作用力(吸力或斥力)而飄移，因此我們可以藉由 EFM 訊號與探針寫入電壓去確認是極化或電荷轉移。一般而言，極化的條件除了強大的電場，另外就是分子的轉動率，尤其對於 PMMA 這種穩定且不容易旋轉的分子更為重要。這也就是電場極化 (corona poling) 時，須加溫到玻璃轉換溫度，使其分子能隨電場轉向然後降低溫度讓分子方向固定，以造成極化效果的原因。

因此我們在沒有加熱的情況下，單純以探針施加電場，觀察是否會造成分子轉動而產生極化的效果。為了避免極化的現象被電荷轉移影響，我們先選擇了導電度較差的舊 Cr/Pt 導電探針並確認其在輕敲模式下不會產生電荷轉移的效果，之後在掃描範圍正中央的地方將探針以定點停留一小時並施加探針電壓 +10 V 的方式去做實驗，之後直接掃 EFM，偵測電壓為 +3 V，如果有極化的現象產生，PMMA 表面會帶有和施加於探針的電壓相反符號的電荷，也就是帶負電(EFM 訊號會變暗)，其實驗結果如下圖 4.1-5 所示，由圖中我們可以發現 EFM 訊號並沒有偵測到任何極化或電荷轉移的現象，因此我們可以確定在我們實驗中所施加的探針電壓並不會造成 PMMA 分子的極化。

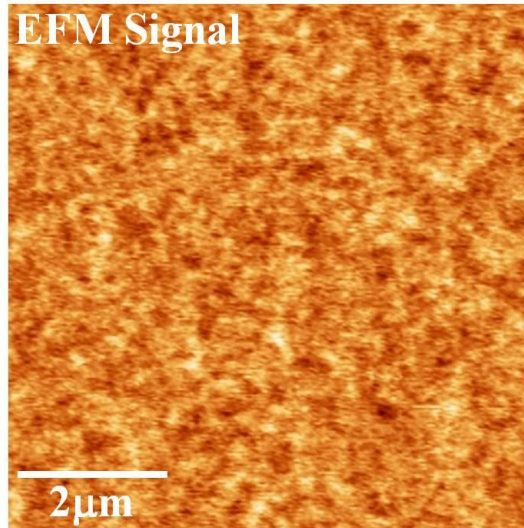


圖 4.1-5 以探針施加電壓極化後 EFM 之訊號圖

4.2 電荷抹除與衰減實驗

4.2.1 電荷抹除實驗

由於我們已經能穩定的藉由摩擦產生電荷，而我們使用的探針屬於導電探針，於是我們做了一點小實驗，在 Contact mode 下將探針輕壓在已經產生電荷的 PMMA 上，藉由探針掃過樣品時將樣品上的電荷抹除或帶走，下表 4.2-1 為實驗使用參數：

表 4.2-1 電荷抹除實驗參數

Contact mode	Friction		
Set point	Force set point	Tip bias	Tip speed
0.05 V	0.2 V	+0.5 V	0.01 µm/s

共做了兩種不同的實驗，一個為先以上表 4.2-1 的條件畫一條線以後，再用 Contact mode 任意走四條線，其 EFM 訊號圖如下圖 4.2-1，我們取其橫向剖面圖，如下圖 4.2-2，從圖中我們可以發現探針走過的地方 EFM 訊號明顯比沒有走過的地方小。

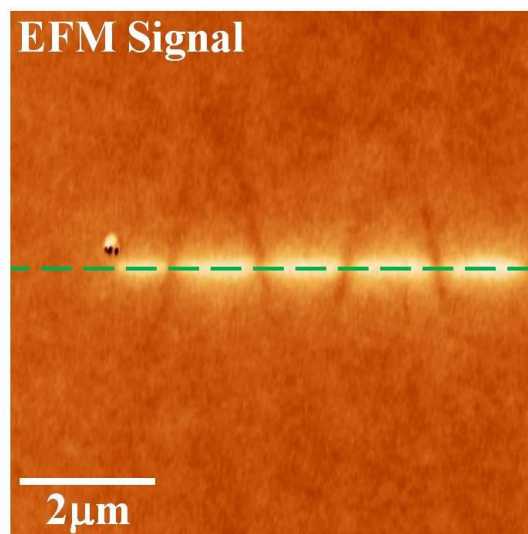


圖 4.2-1 以探針將電荷抹除的 EFM 訊號圖

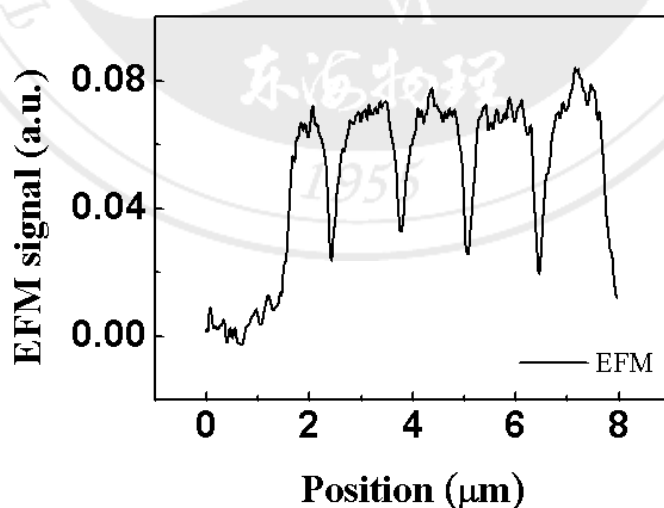


圖 4.2-2 電荷抹除 EFM 訊號的橫向剖面圖

另一種實驗為以上表 4.2-1 的條件畫四條平行線以後，先轉模式測 EFM，得到電荷未抹除前的 EFM 訊號圖，如下圖 4.2-3a，之後再用 Contact mode 直接輕壓樣品並轉 90° 掃圖，當圖掃到一半的時候停

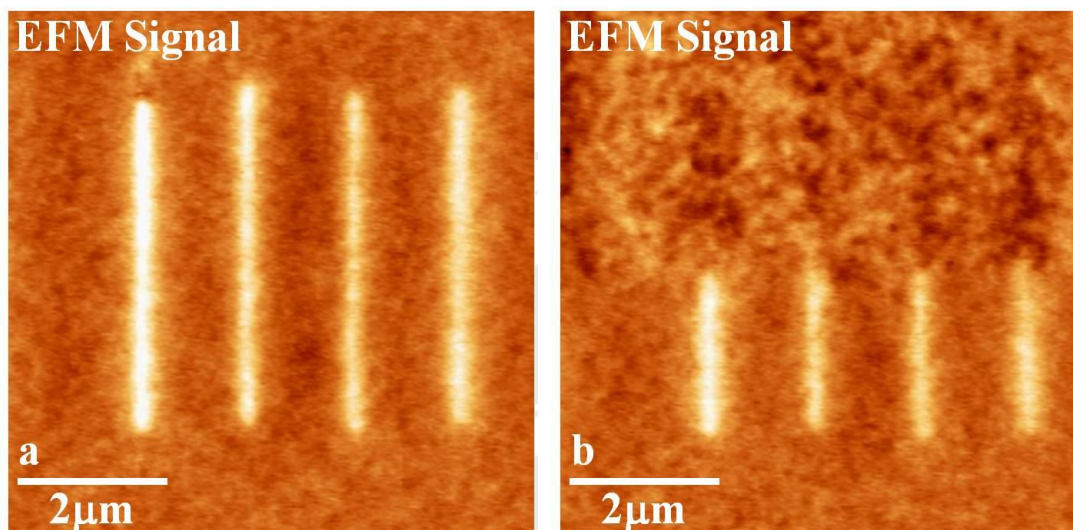


圖 4.2-3 a)未抹除前的 EFM 訊號圖 b)抹除後的 EFM 訊號圖

下，再轉模式測 EFM，其 EFM 訊號圖如上圖 4.2-3b。由此這兩個實驗結果我們知道當探針走過帶有電荷的地方時，會因接觸而將已產生的電荷中和或帶走，因此實驗時必須避免探針再接觸有電荷的地方，以減少實驗誤差。

由於我們使用的 EFM 在量測之前會先以 Tapping mode 掃一趟形貌將其記錄起來，再將探針提高掃 EFM，那在掃第一趟形貌時是否也會將部分的電荷給帶走，因此我們做了以下實驗，以上表 4.2-1 的條件畫五條平行線，接著轉 Tapping mode 掃 EFM，當圖掃到一半時停

住，之後再重新開始掃完整張圖，藉此來比較經過一次跟兩次 EFM 量測後電荷的強度是否有衰減，下圖 4.2-4 為其 EFM 訊號圖，我們發現其電荷強度並無任何差異，因此我們知道電荷的抹除只會發生在 Contact mode 下，掃 EFM(Tapping mode)時不會對電荷強度有影響。

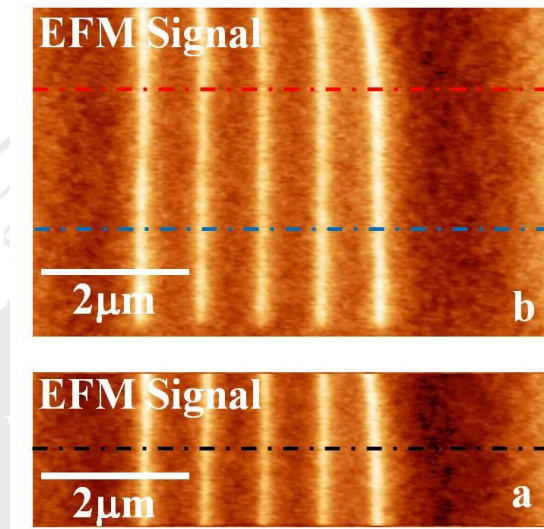


圖 4.2-4 EFM 量測對電荷影響之訊號圖

圖 4.2-4a 標示之黑線(1)為經過一次 EFM 掃描的區域，圖 4.2-4b 標示出之紅線(2)為經過兩次 EFM 掃描的區域，藍線(1')為經過一次 EFM 掃描的區域。圖 4.2-5 為黑紅藍三條線的 EFM 訊號剖面圖。

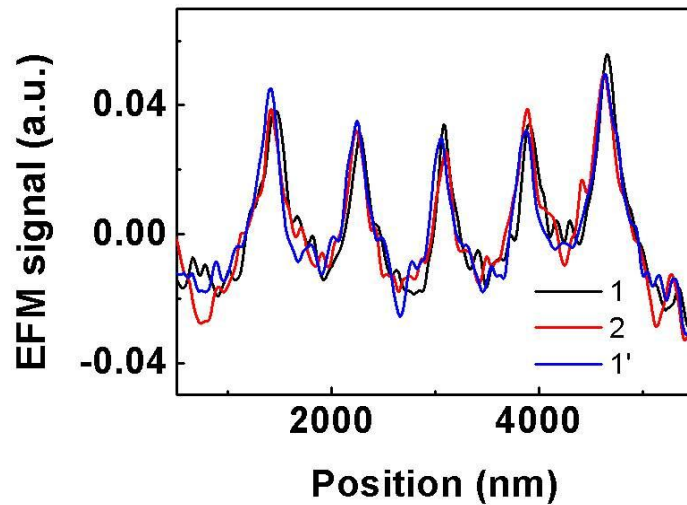


圖 4.2-5 EFM 量測對電荷影響之訊號剖面圖

4.2.2 電荷衰減實驗

因為本實驗是在大氣環境下進行的，所以一般都會在樣品上形成一層水膜，空氣中的濕度越高，相對的空氣中的水分子就越高，水膜就越厚，使得電荷會沿著這一層水膜而消逝，因此環境中的濕度有可能會造成電荷的衰減，於是我們做了電荷對時間衰減的實驗，每 25 分鐘量一次 EFM 並記錄其訊號強度，下圖 4.2-6 為實驗結果，經過數據擬合後得到 $y = 0.19e^{-x/72.2} + 0.142$ ，電荷的半衰期約為 72.2 分鐘。若是將此半衰期時間與其他文獻作比較，在環境控制好的條件下，例如真空，我們所測出的半衰期確實小了許多，因此在進行實驗時，我們得將探針摩擦樣品的總時間縮短，並監控環境濕度，以減少實驗時間及環境濕度對實驗所造成的誤差。

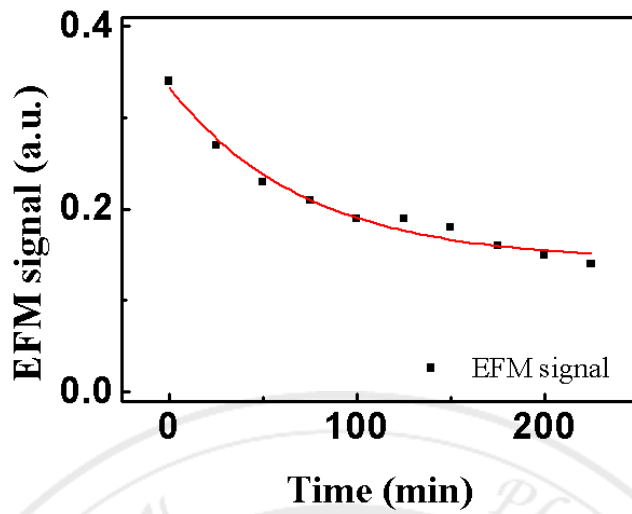


圖 4.2-6 EFM 訊號對時間衰減之關係圖

4.3 電壓對電荷產生之關係

首先我們討論在固定探針速度下，改變探針的寫入電壓，對電荷產生有什麼影響。下表 4.3-1 為實驗使用參數：

表 4.3-1 電壓對電荷產生之實驗參數

Contact mode	Friction		
Set point	Force set point	Tip bias	Tip speed
0.05 V	0.2 V	+2 V ~ -2 V	0.05 & 10 $\mu\text{m/s}$

下圖 4.3-1 為電壓對電荷量的 EFM 訊號的示意圖，移動速度為 0.05 $\mu\text{m/s}$ ，寫入電壓從右到左由 0 V 遞增至 0.8 V，從圖中可以大致

看出 EFM 訊號會隨著寫入電壓的增加而變大，因此我們給了一個簡單的關係式來描述電荷量與電壓的關係，如下式 4.1：

$$Q(V) = \alpha \cdot (V - V_0) \quad \text{式 4.1}$$

α 為一常數， V 為探針寫入電壓的電荷量， V_0 為探針寫入電壓 0 V 的電荷量。

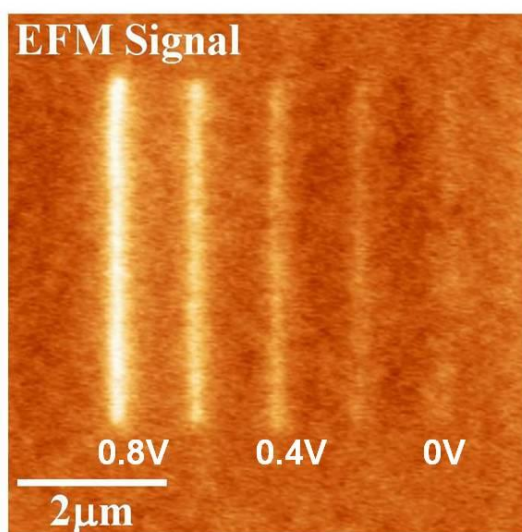


圖 4.3-1 改變寫入電壓的 EFM 訊號圖

接著我們做了兩組實驗，探針移動速度分別為 0.05 $\mu\text{m/s}$ 與 10 $\mu\text{m/s}$ ，寫入電壓皆為 -2 V 至 2 V ，將計算出來的電荷量對電壓作一關係圖，如下圖 4.3-2a，可以發現電荷量會隨著寫入電壓的增加或減少成一線性趨勢，最主要的原因是因為我們有將 ITO 玻璃基板接地，因此在 PMMA 薄膜上面形成一個方向由探針($\text{Pt} = 5.4\text{ eV}$)往 ITO 玻璃基板(4.7 eV)的電場，使得電子較容易由 PMMA 遷移至探針上。所以

當我們調變探針電壓的同時就等於調變了電場的大小，因此使得電荷會隨著探針寫入電壓的增加或減少成一線性趨勢。而且探針移動速度越慢的時候，其斜率變化越大，表示在同一寫入電壓下，當探針移動速度越慢(定點接觸時間越長)，所產生的電荷量就會越多，因此電荷量與接觸時間的長短有關係，接觸時間與移動速度為反比關係，所以我們再將公式 4.1 改寫加入探針移動速度 v 的關係，得公式 4.2：

$$Q(V, v) = \alpha \cdot V \cdot Q(v) \quad \text{式 4.2}$$

此時我們再將零電荷的地方放大來看，如下圖 4.3-2b，由圖中發現當我們給探針一個特定電壓時，樣品與探針之間的電位差實際上是固定的，假設我們固定電位差只是讓接觸帶電在單位時間內提供的電子為一定值，探針移動的越快則停留在樣品上的時間就越少，使得接觸帶電的效果變小了。因為在這次實驗中探針對樣品的作用包含了接觸與摩擦，所以當樣品表面所蓄積的電荷由正電荷變為負電荷時，可能是因為速度的增加使得探針與樣品之間的摩擦作用效果增加的關係。而且由圖 4.3-2b 可以發現在不同探針移動速度下，要讓樣品表面不蓄積電荷所需要的寫入電壓是不同的，因此下節我們將討論探針移動速度對電荷產生的關係。

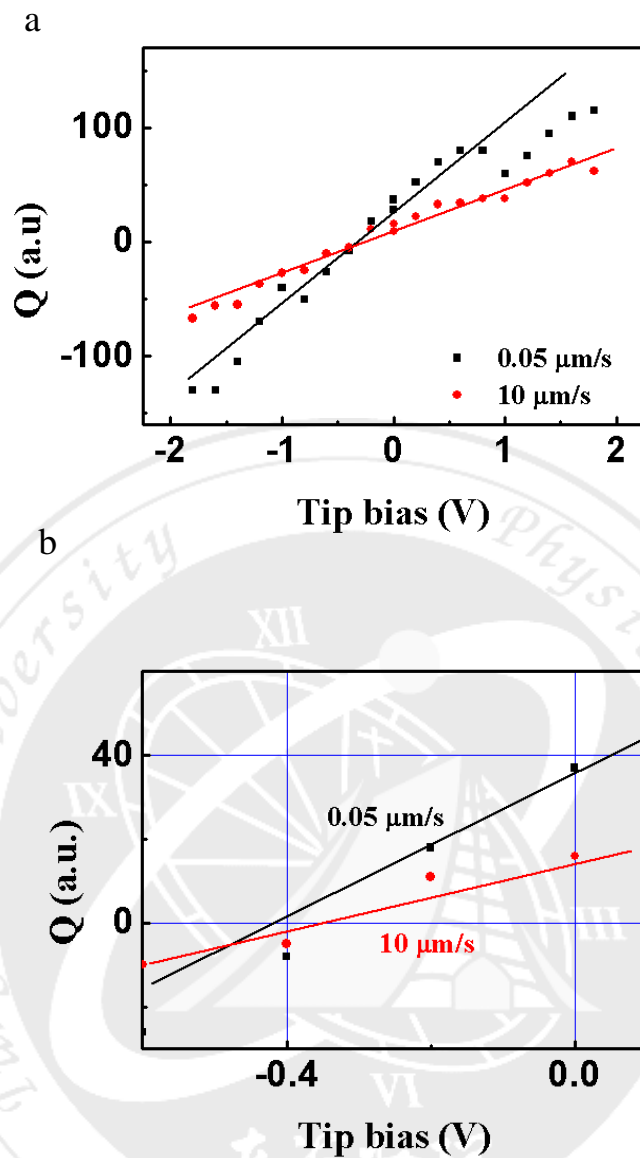


圖 4.3-2 a)電荷量對寫入電壓關係圖；b)圖 a 零電荷放大圖

4.4 移動速度對電荷產生之關係

再來我們討論在固定寫入電壓下，改變探針移動速度，對電荷產生有什麼影響，並找出探針移動速度與產生電荷量的關係。下表 4.4-1 為實驗使用參數：

表 4.4-1 移動速度對電荷產生之實驗參數

Contact mode	Friction		
Set point	Force set point	Tip bias	Tip speed
0.05 V	0.2 V	+1 V ~ -1 V	0.01 ~ 10 $\mu\text{m/s}$

下圖 4.4-1 為移動速度對電荷量的 EFM 訊號的示意圖，寫入電壓為 1 V，移動速度從右上到左下由 0.01 $\mu\text{m/s}$ 遞增至 10 $\mu\text{m/s}$ ，從圖中可以大致看出 EFM 訊號會隨著探針移動速度的增加而變小，移動速度越慢產生的電荷量越多，將電荷量與探針移動速度做成關係圖，如下圖 4.4-2 所示，電荷量是隨著速度的增加而遞減，因為 X 軸有取 Log scale，所以我們知道電荷量與速度是呈現一個 Exponential Decay 的關係，因此我們將電荷量與探針移動速度的關係寫成公式 4.3， γ 、 β 各為一常數：

$$Q(v) = \gamma \cdot e^{-\beta v} \tag{式 4.3}$$

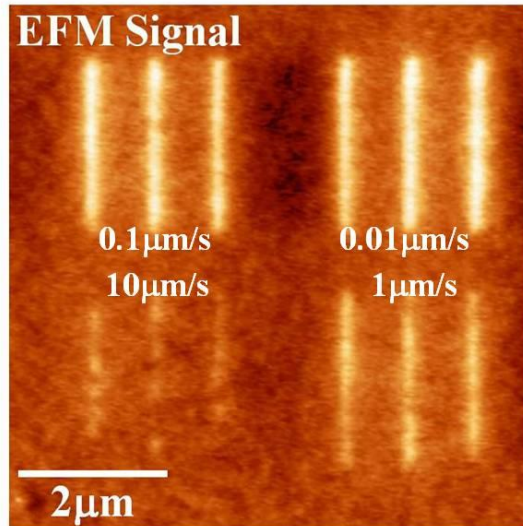


圖 4.4-1 改變探針移動速度的 EFM 訊號圖

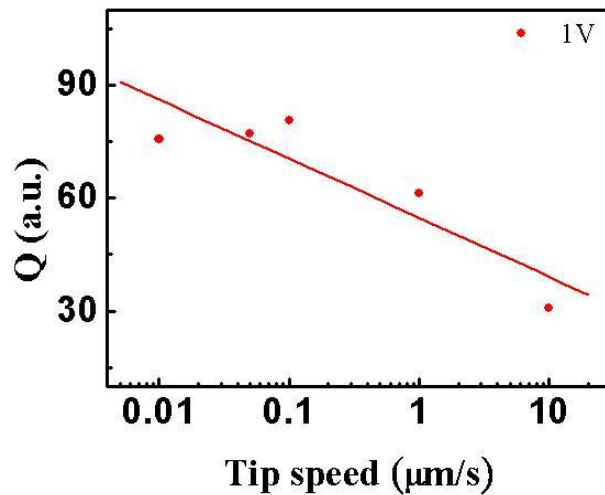


圖 4.4-2 寫入電壓 1V 的移動速度對電荷量關係圖

接著我們改變了各種不同的寫入電壓，將產生的電荷量做成圖表，如下圖 4.4-3a，由圖中可以發現各寫入電壓下，其電荷量與速度仍是呈現一個 Exponential Decay 的關係，且會隨著寫入電壓的增加而變大，證明了電荷量為探針移動速度與寫入電壓的函數。因此我們再

將公式 4.2 與公式 4.3 兩者合併的話，可以得到公式 4.4，而 α' 為一常數，

$$Q(V, v) = \alpha' \cdot V \cdot e^{-\beta v} \quad \text{式 4.4}$$

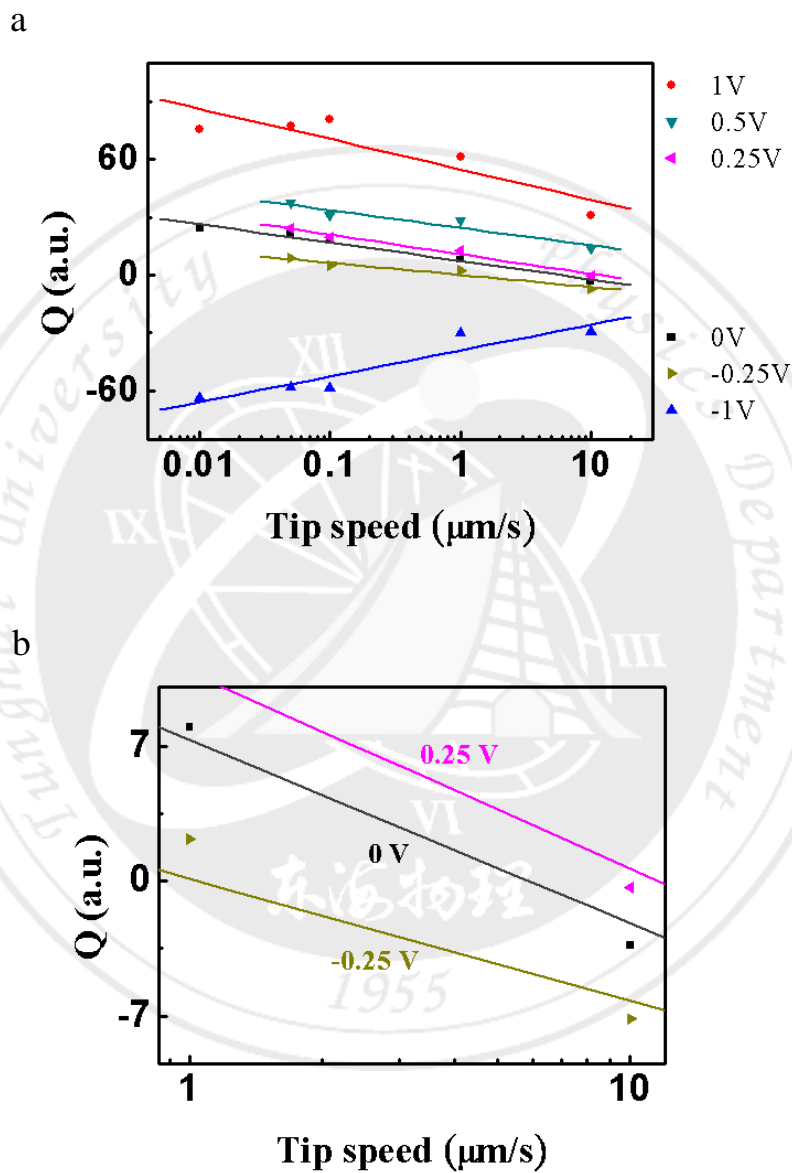


圖 4.4-3 a)各寫入電壓下的電荷對速度關係圖；b)圖 a 零電荷放大圖

上圖 4.4-3b 為零電荷時探針移動速度 1 $\mu\text{m/s}$ 到 10 $\mu\text{m/s}$ 的放大圖，當探針移動速度為 10 $\mu\text{m/s}$ ，寫入電壓為 0 V 與 -0.25 V 時可以發現到產生的電荷是負的，證明了在這實驗中包含了接觸帶電與摩擦帶電兩種機制，因此我們可以再將公式 4.4 改寫並加入一個摩擦項，得到了公式 4.5，而 τ 與 ϕ 分別代表一常數與摩擦力，

$$Q(V, v) = \alpha' \cdot V \cdot e^{-\beta v} + \tau \cdot \phi \quad \text{式 4.5}$$

此一結果與巨觀下有很大的差異，巨觀下顯示當摩擦速度越快時，產生的電荷量會越多，而我們的實驗結果顯示當速度越快，產生的電荷量卻越小，最主要的原因是因為 ITO 玻璃基板接地，當探針移動速度越快的時候，表示探針在單位長度內所停留的時間越短，使得電場作用於 PMMA 上的時間縮短了，因此 PMMA 上的電子遷移至探針上的數量減少，相對的 PMMA 上產生的正電荷也就變少，所以電荷會隨著移動速度的增加而遞減。

第 5 章 結論

本實驗中，我們在大氣環境下利用原子力顯微鏡來進行電荷轉移實驗，同時使用靜電力顯微鏡來觀察並量測微觀下的薄膜帶電行為，實驗發現微觀下的結果與巨觀下有很大的差異，巨觀下是摩擦速度越快電荷量越大。但經由我們的實驗結果，我們發現蓄積在聚合物薄膜上的電荷會因探針與 ITO 基板間的電場影響，隨著探針的移動速度增加而遞減，且會隨著寫入電壓的增加而遞增。

當探針在一特定移動速度與寫入電壓下時，聚合物薄膜表面不會有蓄積電荷的產生，主要是由於探針與聚合物薄膜尖的接觸帶電與摩擦帶電兩者之間交互作用使電荷相消的關係。電荷轉移的電荷與物質的功函數有關係。

實驗中更發現當探針處於 Tapping mode 時並不會將電荷帶走，只有在 Contact mode 時才會。且電荷在大氣環境下的半衰期約為 72.2 分鐘。

參考文獻

- [1] C. Mathew Mate, Tribology on the Small Scale. A Bottom Up Approach to Friction, Lubrication, and Wear.; Oxford University Press (2007)
- [2] L. S. McCarty, and G. M. Whitesides. *Angew. Chem. Int.* **47**(12), 2188-2207 (2008)
- [3] J. Lowell, and A. C. Rose-Innes. *Advances in Physics* **29**(6), 947-1023 (1980)
- [4] Agilent 5500 User Manual rev. B
- [5] A. R. Akande and J. Lowell. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**(5), 565-5 (1987)
- [6] 曾賢德、果尚志，奈米電性之掃描探針量測技術；物理雙月刊 25卷 5 期 (2003)。
- [7] 林志遠，以掃描探針技術光助局部極化光反應聚合物薄膜/國立中正大學物理所碩士論文 (2007)。
- [8] J. W. Peterson. *J. Appl. Phys.* **25**(7), 907-915 (1954)
- [9] J. Lowell, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**(9), 1541-1554 (1979)
- [10] R.G. Cunningham, and D.J. Montgomery. *Text. Res. J.* **28**(12), 971-979 (1958)

- [11] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar and H. J. Mamin. *Phys. Rev. Lett.* 63(24), 2669-2672 (1989)
- [12] F. Saurenbach, and B. D. terries. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **28**(1), 256-260 (1992)
- [13] M. Saint-Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, and J. Berger. *J. Appl. Phys.* 86(9), 5245-5248 (1999)
- [14] J. Lambert, M. Saint-jean, and C. Guthmann. *J. Appl. Phys.* **96**(12), 7361-7369 (2004)
- [15] B. Gady, R. Reifenberger and D. S. Rimai. *J. Appl. Phys.* **84**(1), 319-322 (1998)
- [16] 林志成、林世明、李世元，奈米量測技術－原子力顯微鏡在生物分子上之應用；化學 67卷1期 (2009)。
- [17] (Budgetsensors .Ltd) ” <http://www.budgetsensors.com/> ”