

掃描探針顯微儀—奈米世界的全方位工具

清華大學物理系 果尚志

最近，奈米尺度 (nanometer, $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$) 科學及技術之發展已成為世界各科技高度發展國家全力以赴的目標，我國在近年內亦在國科會及教育部之支持下有多項相關研究計畫正在進行中。其中，奈米材料和奈米人造結構之研究，由於在高科技應用上有廣闊的應用前景，更是奈米科技的重點發展項目之一。因為奈米材料及奈米結構的表面部份佔了整體極大的比例，其表面特性是決定奈米材料及結構的特殊物理、化學、機械和電子性質之重要因素，所以表面顯微技術在奈米科技發展中佔有極重要的地位。此外，目前奈米科技的迫切需要是發展能在此尺度下操縱原子、分子或奈米粒子以進行材料之奈米加工 (例如：蝕刻和誘導沈積等) 和局部化學修飾的方法。掃描探針顯微儀正是符合這些需求的全方位性工具。

表面科學在最近 20 年內的重大進展是於 1980 年代早期由 IBM 公司在瑞士 Zurich 的實驗室所發展出的掃描穿隧顯微儀 (Scanning Tunneling Microscope, STM)[1]。其發明人 G. Binnig 與 H. Rohrer 兩位並與掃描電子顯微儀 (Scanning Electron Microscope, SEM) 的發明人 E. Ruska 共同獲得 1986 的諾貝爾獎。掃描穿隧顯微儀的主要物理原理是利用量子力學中的電子穿隧效應，當一個金屬探針被帶到導電樣品表面 1-nm 左右的距離範圍內，電子可由樣品或針尖 (端視加在針尖及樣品兩極間的電壓 V 之相對極性) 穿過真空位障抵達相對之電極。由於穿隧的機率和兩極間間距成指數反比的敏感關係，所以藉偵測穿隧電流的大小並以回饋系統控制兩極間距，可以維持兩極的距離固定在 0.1 \AA ($1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$) 的精度內。因此，藉著掃描金屬探針在可導電樣品 (例如金屬、半導體等) 的表面，我們可以獲知樣品之表面形貌。更由於穿隧電流主要發生在針尖上最突出的一顆原子上，STM 可具有原子級的橫向解析力。STM 早期發展的最驚人功能即是證實人類可以獲得實空間 (real space) 的原子影像，其中最具代表性的工作是 Binnig 及 Rohrer 等人在早期以 STM 方法獲得矽(111)面上 7×7 重構

的原子像，第一次讓人們看到這個著名重構表面的真實面目，從此奠定了 STM 在決定固體表面原子結構上的重要地位。隨著 STM 技術的發展，很快的科學家們發現，STM 除了可用來提供表面原子的排列訊息外，也能被用來觀察動態現象：如原分子擴散、吸附及表面磊晶成長等。STM 衍生的掃描穿隧能譜 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) 亦能被用來定量地觀測表面電子態密度 (surface density of states) 的分佈[2]。這是因為穿隧電流之微分電導 (dI/dV) 在重整化後 (除以 I/V) 其大小與針尖和樣品的距離無關但能直接反映針尖下樣品的電子態密度 (註： I 為穿隧電流， V 為偏壓)。因此，利用在固定偏壓下的 $(dI/dV)/I$ 訊號對空間分佈取像，就可以獲得表面電子態密度 (在所選的能量位置處) 之影像，所得態密度之空間分佈並可與理論計算的結果比較，能為表面原子模型的正確性提供強而有力的實驗證據。在 1992-1993 年間，筆者在博士論文的工作就是利用了上述之掃描穿隧能譜方法並以截面式 STM 方式首次量測出 AlGaAs/GaAs 半導體異質界面之能帶結構的奈米級空間分佈 [3]。

由於 STM 是利用穿隧電流作為測量的訊號，因此探針與樣品必須能導電，STM 的應用範圍因而受到限制。於是，在 1980 年代中期，G. Binnig、C. F. Quate 及 Ch. Gerber 利用當時的 STM 技術，發展出一套能偵測探針與樣品間的凡得瓦力 (van der Waals force) 的原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)[4]。此後，以 AFM 為基礎發展出來的技術日新月異，可量測的表面特性也越加廣泛。STM 與 AFM 發展至今，已儼然形成一個龐大的掃描探針顯微儀 (Scanning Probe Microscopy, SPM) 家族，其中更以 SFM (Scanning Force Microscopy) 應用最廣，有別於 STM 主要測量穿隧電流，SFM 測量探針與表面間的作用力，可測量原子力、靜電力及磁力等短、長程作用力，並可在大氣、真空、常溫、低溫甚至液體環境中操作。利用 SFM 技巧發展出的力譜 (force spectroscopy) 方法亦可被用來作為單分子識別

功能。此外，另一 SPM 之分支被稱作**掃描近場光學顯微儀** (Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM 或 Near-field Scanning Optical Microscopy, NSOM)，其量測對象為光子，可用來決定物質的奈米尺度光學性質。另外，還有許多與 SPM 相關技術，例如 SThM (Scanning Thermal Microscopy)、SCM (Scanning Capacitance Microscopy)、Scanning SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Microscopy、Scanning Hall Probe Microscopy 及 SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) 等，可以用來測量各種物理與化學性質。

除了作為測量工具外，近來 SPM 亦有許多前瞻性的運用，例如單原子和單分子的操控術 (manipulation)、奈米結構的製作 (nanofabrication) 等。在 1990 年時，IBM 實驗室的 D. M. Eigler 成功地利用 STM 在超高真空和極低溫(液態氦)的條件下，在鎳(Ni)基板上操縱氙(Xe)原子並組成“IBM”字樣[5]。在 1993 年時，他更成功地用 STM 在銅(111)表面上排列出鐵原子的量子圍欄 (quantum corral)，並觀察到銅的表面二維電子態在此圍欄內的量子尺寸效應[6]。在 2000 年時，他更利用量子圍欄的技巧觀察到磁性原子的近藤 (Kondo) 效應之量子海市蜃樓 (quantum mirage)[7]，讓我們真接“看”到了奈米世界的壯觀量子奇景。另一方面，原子力顯微儀則在奈米級微影 (lithography) 有重要應用，最常見的原子力顯微儀微影是以探針將樣品氧化的作用為基礎，稱為原子力顯微儀氧化 (AFM oxidation)。最初的發展是美國國家標準與技術研究院 (National Institute of Standards and Technology) 的 John A. Dagata 於 1990 年將清潔過的矽晶片在稀釋的氫氟酸(HF)中浸泡，使表面的原生氧化矽被去除，及使其被氫鈍化 (H-passivated)，並在大氣中以掃描穿隧顯微儀加偏壓的金屬探針在矽晶片表面掃描，他發現探針寫過的地方就形成氧化矽[8]。其產生氧化物的原因是探針與表面之間的距離只有 1 nm 左右，加上探針的針尖有使電場集中的作用，使得探針與表面之間局部電場強度非常之高 (~10⁹ V/m)。在大氣中探針與矽晶片表面都會附著一層薄薄的水膜，因為水的表面張力的緣故，在兩者之間會形成一道水橋。這個強電場會引起大量的水分子解離成 OH⁻，而 OH⁻會受到電場的作用而進入矽晶片與矽反應，產生氧化矽 (Si + 2OH⁻ + 4h⁺ → SiO₂ +

2H⁺)。這樣的反應其實就是電化學的陽極氧化反應(anodic oxidation)，只是它被局限在很小的範圍裏發生。這個實驗證明可以用**掃描穿隧顯微術**在半導體上利用探針引起局部的氧化反應，改變表面的化學成份，做出奈米氧化圖案 (oxide pattern)，也就是微影的工作，因此開啟**掃描探針微影術**之領域。稍後不久，這個方法就被推廣到使用**導電探針**的原子力顯微儀。

掃描穿隧顯微儀的操作原理是以回饋控制穿隧電流，使其維持定值，因此探針與表面的距離也保持固定。以**掃描穿隧顯微儀**從事氧化作用時會在局部區域加高偏壓，同時有電荷交換的現象，所以氧化作用與定電流回饋 (控制針尖與樣品表面的距離) 之間會互相干擾，不利於**掃描穿隧顯微儀**的操作，氧化圖案的品質也不容易被控制，是**掃描穿隧顯微儀**用於微影應用的一大缺點。為避免這樣的缺點，現今**掃描探針微影術**都以原子力顯微儀為主，因為原子力顯微儀通常是用光槓桿原理來感應探針的偏折來控制探針與表面的距離，不會受到電化學反應的干擾，因此可以將氧化作用控制的很好。但此時用的原子力顯微儀的探針必須是導電的。目前實驗已證明原子力顯微儀可以應用在金屬、半導體、甚至介電質(絕緣體)上，做奈米尺度的氧化。

近幾年來，**掃描探針顯微術**之應用——尤其是原子力顯微術——已逐漸邁入高科技領域如奈米材料、微機電、數位資料儲存及生物科技等。筆者在歸國服務之後(1997年初)，即投入以 AFM 進行局部氧化之應用及其機制的研究，並著重奈米微影術、奈米微機電 (nano electromechanical system, NEMS) 及資料儲存等新興研究領域 [9-14]。我們已證實可以在室溫常壓之大氣條件下，氧化平常極為困難氧化的物質如氮化矽 (Si₃N₄) 及氮化鈦 (TiN) 等高應用價值材料 [9-11]。其中氮化矽絕緣薄膜之 AFM 局部氧化成果是**世界上首次成功的工作**，並具有雄厚之應用及基礎研究潛力。氮化矽及氧化矽為半導體產業最為重要的兩種介電材料，但具有完全迥異的物理及化學性質，尤其是許多化學蝕劑對氮化矽、二氧化矽、及矽有極高之蝕刻選擇度 (高達 100-1000)，同時許多重要的半導體及金屬材料相對氮化矽、氧化矽及矽有極高之成長選擇性 [13]。這些因素使得氮化矽薄膜之 AFM 局部氧化方法將可成為未來發展奈米科技的關鍵技術 [14]。同時，由於氮化矽薄

膜之 AFM 局部氧化速率與傳統高溫熱氧化法相比異常的快(一百萬倍以上)，這個系統亦提供了一個非常獨特的機會來研究 AFM 局部氧化的確實物理機制。

掃描探針顯微術已逐漸成為發展奈米科技不可或缺的助手，其應用範圍除了顯微之傳統功能外，亦被廣泛用在單分子化學識別、單原子和單分子操縱、奈米微影、奈米加工及高密度資料讀寫等重要領域。未來掃描探針顯微術之研究將勢必繼續在大型平行探針陣列、快速超高密度資料讀寫、多探測功能探針(利用微機電之技術製作)、及超微細探針(例如碳奈米管)等研究方向繼續發光發熱。

參考文獻

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982).
- [2] J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, eds. *Scanning Tunneling Microscopy* (Academic Press, 1993).
- [3] S. Gwo, K. J. Chao, C. K. Shih, K. Sadra, and B. G. Streetman, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1883 (1993).
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- [5] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* 344, 524 (1990).
- [6] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* 262, 218 (1993).
- [7] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* 403, 512 (2000).
- [8] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* 56, 2001 (1990).
- [9] S. Gwo, C.-L. Yeh, P.-F. Chen, Y.-C. Chou, T. Chen, T.-S. Chao, S. F. Hu, and T. Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1090 (1999).
- [10] F. S. S. Chien, J.-W. Chang, S. W. Lin, Y. C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, T.-S. Chao, and W.-F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* 76, 360 (2000).
- [11] F. S.-S. Chien, Y. C. Chou, T. T. Chen, W.-F. Hsieh, T.-S. Chao, and S. Gwo, *J. of Appl. Phys.* 89, 2465 (2001).
- [12] F. S.-S. Chien, C.-L. Wu, Y.-C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, and W.-F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2429 (1999).
- [13] T. Yasudaa, S. Yamasaki, and S. wo, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3917 (2000).
- [14] S. Gwo, *J of Phys. And Chem. Of Sol.* 62, 1673 (2001).