

掃描探針顯微術的原理及應用

Scanning Probe Microscopy: Principles and Applications

黃英碩

Ing-Shouh Hwang

1980 年代初期發明出來的掃描穿隧顯微術，以及日後陸續發展出來的其他掃描探針顯微術 (SPM)，提供科學家一個嶄新的能力去觀察、量測、甚至操控奈米級的世界。SPM 有一獨特的優點是，藉由選取適當的探針，可探討物質表面上奈米等級的物理及化學性質，目前已有數十種不同的 SPM 技術，而且新的技術仍不斷開發中。此外，有些原本為 SPM 而發展出來的技術，已有部分應用到其他用途上，例如高密度儲存元件及高靈敏度生化分子檢測。因此，可以預見 SPM 對奈米科技將有重大的衝擊。

The invention of scanning tunneling microscopy in early 1980's and the subsequent development of other scanning probe microscopies (SPMs) have provided scientists unprecedented capability to image, to measure, and to manipulate the nano-world. One unique advantage of SPMs is that different physical and chemical properties on surfaces can be studied at the nanometer scale by the appropriate choice of probe tips. Currently there are tens of different SPMs, and many other new probe technologies are under development. Besides, several technologies that were originally developed for SPMs have been found to be very useful for other applications, such as high-density storage drives and high-sensitivity bio-and-chemical sensors. Therefore, it can be expected that SPMs will have great impact on the nanoscience research and nanotechnology.

一、前言

奈米結構及材料有幾個特色：(1) 尺寸很小：一般儀器很難觀測得到，僅有少數幾項先進顯微術達到足夠解析力。(2) 獨特的物理、化學性質：奈米結構的性質與大尺寸材料不同，而且不同尺寸有不同的特性。(3) 奈米級結構有很強的表面效應 (註 1)，尺寸越小，在表面或靠近表面的原子佔總原子

數的比例越大。因此，如何觀察到單一奈米結構，並對單一奈米結構作物性、化性的量測，甚至觀察到奈米材料的表面原子結構，是研究奈米科技一項相當關鍵且極具挑戰的工作。

掃描探針顯微術 (scanning probe microscopy, SPM) 的誕生似乎是因應上述奈米科技的挑戰。SPM 包含一系列相關科技，而掃描穿隧顯微術 (scanning tunneling microscopy, STM) 是其中最早發

展出來的技術^(1,2)，它在導電材料的表面可達原子解析；後來，又衍生出原子力顯微術 (atomic force microscopy, AFM)⁽³⁾，可對導體及非導體表面作奈米級成像，用途更廣泛。其他 SPM 技術絕大部分是以 AFM 為基礎，如：磁力顯微術 (magnetic force microscopy, MFM)⁽⁴⁾ 及近場光學顯微術 (near-field scanning optical microscopy, NSOM 或 SNOM)⁽⁵⁾ 等。且 SPM 仍不斷在演進，陸續有新技術加入其中。這些技術的共同特點都是以一支末端極尖的探針在很接近表面的情況下進行掃描及局部量測 (圖 1)，解析度主要視探針而定，最佳情形可以達到原子解析。不同顯微術的差異在於探針的結構不同、量測的物理量不同以及量測的技術不同，這些物理量包括電流、電阻、電荷、原子力、靜電力、磁力、磁場、溫度、光學性質、共振頻率等。我們可選取適當探針做不同特性的奈米級量測，這是 SPM 與其他奈米級顯微術相較，最獨特的一項優點。

SPM 無疑是奈米科技的一項明星技術，它最初只是少數物理實驗室中的特殊儀器，現今已被應用到材料、電機、機械、化工、生物及醫學等不同領域，不僅是實驗室中的一項利器，更進入產業界的研發、檢測，甚至生產線上。當今產業技術，如積體電路 (IC)，有短小輕薄的趨勢，產業界也逐漸發現 SPM 在製造、研發及偵錯等的重要性。不過這還只是起步而已，SPM 應用到各領域也不過是近十年不到的光景，大部分實驗室及產業界對此技術仍陌生，尤其不斷有新的 SPM 技術加入，因

此，SPM 的未來發展空間仍然很大。SPM 其實是一重要核心技術，除了奈米級成像及量測外，它也可應用到奈米級記憶體⁽⁶⁾，奈米級結構或元件的製作⁽⁷⁾。最近還有另一新趨勢，就是高靈敏度化學分子及生物分子的檢測⁽⁸⁻¹¹⁾，AFM 中的探針懸臂是利用微機電 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 技術製作，可以做到非常小，它的偏移及振動的量測技術在 AFM 發展過程中已開發出來，正可用來作微量分子或極小重量的量測，目前已有報導可量測到 10^{-15} 克^(9,10)，預見不久的將來，靈敏度會再大幅提高，若結合生化科技，未來龐大商機將是指日可待。

二、掃描探針顯微術的工作原理

SPM 的操作是利用一支相當尖的探針在極接近待測物表面上做掃描 (圖 1)，方式極像盲人以杖探索前面的路面高低及障礙。在一般成像模式，探針掃描過程中會一直跟表面保持一個很小的固定距離，因此探針的高度會隨表面的高低起伏而變動。至於探針如何保持一固定距離而不至於撞擊到表面？這是因為有一回饋 (feedback) 系統隨時在運作，此回饋系統主要在維持探針與表面之間的某一交互作用為一定值。此交互作用可以是穿隧電流、針尖與樣品表面原子間的作用力或其他交互作用，其通常對距離非常敏感，只要距離有小小變動就會造成交互作用的值有極劇烈的變化，如此，探針的高度就可以保持固定。回饋系統中所控制的探針高度，可以用來作為表面高低的形貌成像 (topograph)。同時，探針所量測到的其他物理量 (如溫度、光學訊號、相位、電容、介電常數等) 也可用來成像，這些同時取得的不同特性的影像，提供樣品表面很多重要訊息及特性分析。影像的空間解析度主要是由探針末端的粗細、交互作用的特性、表面的特性及操作的環境所決定。一般而言，探針末端越小、交互作用對距離的變化越敏感、表面越平坦，解析度越佳；在真空環境中的表面，沒有空氣分子及水膜的影響，比在一般大氣中來得乾淨很多，因此解析度通常也較好。

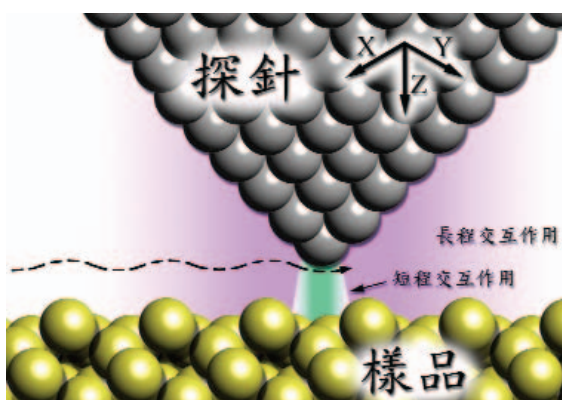


圖 1. SPM 結構簡圖。

SPM 除了上述的成像，還可把探針移到某一點作特性的量測 (spectroscopy) 或某些操控 (manipulations)。當探針移到某待測位置後，可以關掉回饋電路，固定 Z 軸高度做量測 (如電流對電壓曲線)，或改變探針 Z 軸高度作特性對高度的變化曲線量測，或定點施加一短電壓脈衝於探針以局部改變表面形貌。這些較複雜的量測及操控是 SPM 對奈米研究一項很重要的功能。有人用此方式在不同單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotubes) 上量測其電子特性⁽¹²⁾，得知其為金屬性或半導體性；若為半導體性，能隙 (energy gap) 的大小也可量測出來。另有人研究某些缺陷或雜質原子附近所產生局部的原子或電子的效應，及該效應與缺陷距離的關係⁽¹³⁾。也有人利用探針在待測物表面不同區域測量機械特性，甚至利用探針對 DNA 或蛋白質分子作拉伸測量^(14,15)，以得知這些生物分子的機械特性及折疊 (folding) 的鍵結力。類似實驗不勝枚舉，提供奈米級結構不同特性的重要訊息，這些是目前其他技術所難以望其項背的。

SPM 探針需要作極精準的三維定位，這部分主要是仰賴壓電陶瓷，壓電材料 (piezoelectric materials) 在被施加一電壓後，其長度 (及厚度) 會產生變化，雖然總形變量不大，但正好可用在精準的探針定位，如果電壓的訊號穩定，不難達到 0.1 nm 甚至更高的精準度。控制 X、Y 二軸，可以驅動探針在表面做二維的掃描，Z 軸由回饋電路控制，以保持固定的交互作用，也因此維持探針在樣品表面上方固定的距離，Z 軸的高度值可被電腦讀取，在電腦螢幕上適當 X、Y 位置，以灰階影像呈現，通常越亮代表 Z 軸高度越高，較暗則表示較低。為了視覺的美觀，SPM 影像常經過軟體處理成彩色灰階，甚至有時以 3D 立體呈現，這種即是所謂的的表面形貌影像。但樣品表面常有不同材料結構的區域，其與探針的交互作用也不同，因此即使高度相同，也可能產生不同的亮度對比，會與真正高度訊號混雜在一起，造成形貌影像詮釋上的困難。幸而其他探針與樣品的交互作用也可作特性成像，這些特性影像因不具高度訊息，提供同一掃描區域不同的對比，可與表面形貌影像形成互補。

1. 掃描穿隧顯微術

STM 是 SPM 中最早、也是最簡單的一項技術，它是於 1980 年代初期瑞士的 IBM 實驗室所發展出來，1986 年發明者 Binnig 與 Rohrer 即獲諾貝爾物理獎的桂冠，顯然當時已預知此發明將對人類科技起革命性的影響。至今回顧，STM 確實帶起整個 SPM 的技術，而且 STM 本身也創造出許多令人津津樂道的重大突破，讓科學家探索到原子、分子層級很多基本現象，重新檢視過去所知的物理原理，完成很多開創性的研究工作，因此在知名科學雜誌如 Nature 或 Science 及頂尖期刊如 Physical Review Letters、Nano Letters 等，常可看到 STM 所產生的研究成果。無疑地，它是很多頂尖物理學家探索人類最前端知識的一項利器。

STM 所採用的探針是極尖的金屬針 (通常為鎢針)，末端只有數顆原子大小，有時僅有一顆原子，探針利用的交互作用是針尖與樣品表面之間的穿隧電流 (tunneling current)。在古典力學中，一個處於位能較低的粒子根本不可能躍過能量障礙 V_0 到達另一邊，除非粒子的動能超過 V_0 (如圖 2(a))。但以量子物理的觀點來看，卻有此可能性，所謂的「穿隧效應」(tunneling effect) 就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙；當然，穿隧的機率和距離有關，距離愈近，穿隧的機率愈大。依據量子力學 (quantum mechanics)，電子的分布是以波函數來描述 (圖 2(b))，當位能障礙高於電子的動能時，波函數不會立即變成零，而是以一指數函數衰減，若位能障礙的寬度 d 太大，電子穿過機率幾乎為零，但當 d 小於約 2 nm，此電子波函數不會衰減到零，於是有機會穿隧過去，而且其機率是以接近指數函數方式隨 d 減小而快速上升。

如果我們讓針尖帶近可導電的樣品，並在針尖與樣品之間，施加一電壓 (我們稱之為「偏壓」)，電子便能從針尖穿隧至樣品或由樣品至針尖，此為穿隧電流。通常針尖與樣品相距約 10 埃 (1 埃 = 1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m)，穿隧電流約為 10 pA 至數十 nA (1 pA = 10^{-12} A = 10^{-3} nA)，偏壓為 1 毫伏 (mV) 至 3 伏特 (V)。一般而言，對金屬樣品所使用的穿隧電流較大，偏壓較低；而半導體的穿隧電流較小，偏壓較高。

穿隧電流的大小，可大致寫成下列數學式⁽²⁾：

$$I_t \cong \left(\frac{V}{d}\right) \exp(-A\Phi^{1/2}d)$$

I_t 為穿隧電流； V 為偏壓；

$A = 1.025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ ；

d 為針尖與樣品之間的距離；

Φ 為等效位能障礙。

由於穿隧電流 I_t 與距離 d 大致呈指數關係 (圖 2(c))， d 每減少 1 埃， I_t 就會增加約 10 倍； d 每減少 2 埃， I_t 會增加約 100 倍。利用這種 I_t 對 d 的高靈敏度製造一個回饋電路，只要 I_t 一有變動，馬上調整針的高度，使 I_t 保持固定，看起來像固定高度「浮」在樣品表面上，如此一來，針尖的上上下下，相當於物質表面的高低起伏 (見圖 3)。來回掃描的訊號，經過電腦處理就形成了樣品表面的高低形貌影像，且高度可精準到 0.1 埃以上；水平方向的解析度則受限於針尖的大小，最佳時約 1—2 埃。在平坦的表面，STM 很容易取得表面原子解析的影像。

STM 的結構簡圖如圖 4，針與樣品間的微小穿隧電流需先經過電流前級放大器 (current pre-

amplifier) 後，再進入回饋電路。回饋電路中可設定穿隧電流的大小 (相當於設定針跟樣品間的距離)，並同時送出高壓給 Z 軸壓電陶瓷以維持固定的穿隧電流值， X 、 Y 掃描電路也會送出適當高壓訊號給 X 、 Y 軸壓電陶瓷，以使針在水平方向掃描。另外，回饋電路也會將針的高度訊號送給電腦讀取成像。

STM 除了可以取得表面的形貌影像，也可用來探測表面電子態分布 (electronic density of state) 及電子結構。當探針相對於樣品是負偏壓時，電子從針尖穿隧到樣品表面的未填滿能階 (unoccupied state)，故改變偏壓值同時量測穿隧電流可以給我們未填滿能階的密度分布。同樣地，當探針相對於樣品是正偏壓時，電子由樣品表面穿隧至針尖，改變偏壓同時量測穿隧電流可以給我們樣品表面填滿能階 (occupied state) 的密度分布。因此，STM 有一些特殊模式可以探索表面的電子特性，最簡單常用的模式是在有興趣的任何一點取得「穿隧電流對偏壓」的曲線 (I - V curve)。樣品表面上不同的原子、分子，或相同原子、分子但不同的鍵結位置都會有不同的電子態分布；也有人用 STM 探究超導材料在低溫超導狀態時電子態所形成的能隙等問題。 I - V 曲線可以用來研究物質表面上奈米結構

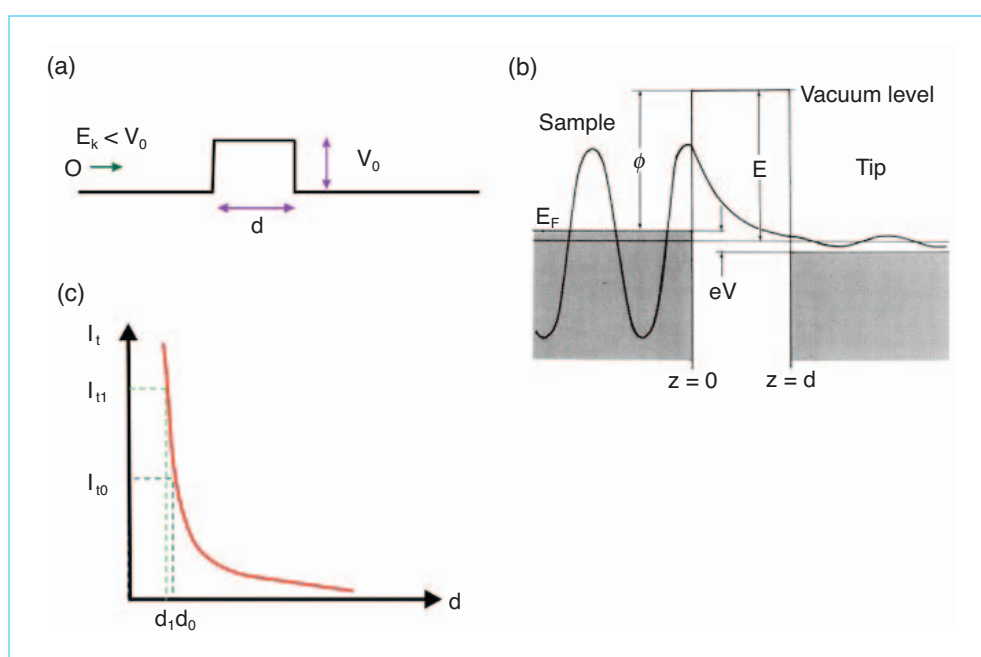


圖 2.

(a) 粒子的動能 E_k 與能量障礙 V_0 。(b) 電子的穿隧效應。(c) 穿隧電流 I_t 與距離 d 的關係圖， d 的變動很小，相對應的 I_t 變動卻很大，因此回饋電路可以輕易保持固定的 d 。

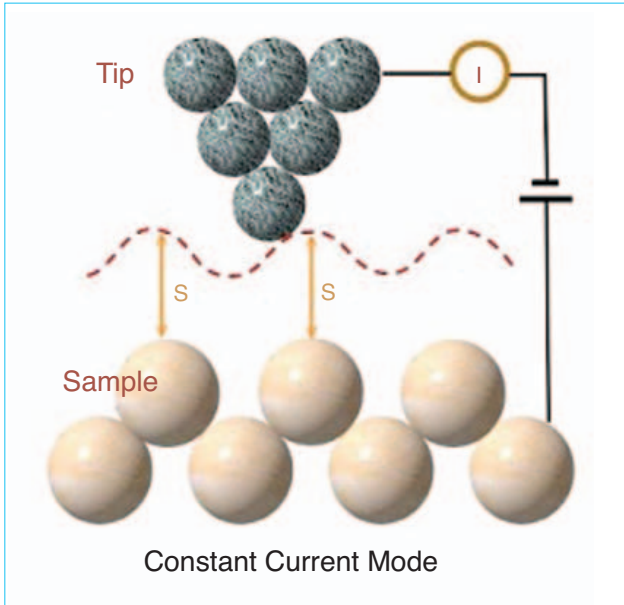


圖 3. 針尖固定高度地「浮」在表面上掃描，而描繪出表面的高低起伏。

的電子態分布，例如，有人在不同單壁奈米碳管上量測其電子特性，或在不同奈米矽線上量測其能隙與矽線直徑的關係。

1990 年美國 IBM 的一群研究人員，首度用 STM 的探針將一顆顆氬原子在鎳表面上拖曳，逐顆原子排成「IBM」三個英文字母⁽¹⁶⁾，相當引人注目，被當時世界各國媒體爭相報導。後來，同一個實驗室又在銅表面將一顆顆鐵原子移動排成一圓圈⁽¹⁷⁾及一橢圓⁽¹⁸⁾，銅 (111) 的表面價電子在鐵原子圍成的區域內形成電子密度的駐波。此結果也成為雜誌及國際研討會的封面圖案，甚至成為物理化學教科書中的教材，這是人類科技文明史上，首度展示操縱單一原子的能力。

STM 也可以協助我們從原子分子層級來瞭解表面動態行為，連續取得的 STM 影像可以告訴我們原子、分子如何在表面運動、排列、堆積或進行化學反應等。如今科學家已能在成長新材料或進行化學反應的同時，用 STM 觀察表面的結構演變，或觀察化學反應如何進行，以瞭解化學反應的基本原子、分子運動途徑，並決定這些基本步驟的活化能⁽¹⁹⁻²⁴⁾；STM 也可以用來直接觀察相變化的進行，以瞭解相變的原子機制及動態過程^(20,25-27)。

2. 原子力顯微術

STM 操作簡便，且有極佳的空間解析度，但它只能適用於可導電的材料，如金屬或半導體，主要是因為在非導體材料上無法量測到穿隧電流。因此 STM 發明後不久，Binnig 等人又發明原子力顯微術⁽⁹⁾，此技術所利用的是探針在靠近樣品表面時會感受到原子力，其來自探針末端原子與表面原子間的交互作用力，隨著距離不同及樣品、探針的不同，原子力的大小及方向 (吸引力或斥力) 會有所變化。

原子力可以細分成幾項來源⁽²⁸⁾，有的作用的範圍較遠，通稱為長程力 (long-range forces)，長程力牽扯到的原子數目也較多。相對而言，短程力 (short-range forces) 作用範圍小，牽扯的原子數少。長程力的來源最常見的是凡得瓦爾力 (Van der Waals forces)，圖 5 是一典型針尖與表面間的交互作用力與距離的關係圖，主要是依據凡得瓦爾力。長程力還包括靜電力 (electrostatic forces)、靜磁力 (magnetic forces) 及虹吸力 (capillary forces)。前兩者是表面有電荷累積或磁性材料時，探針才會感受到的作用力。虹吸力是在濕度高的情況，材料表面常覆有一層很薄的水膜，當探針接觸到水膜，瞬間會有一股很強的虹吸力將探針拉到接觸樣品表面，此作用力常造成 AFM 探針操作上的不穩，因此原子力顯微術的操作方式需避開或降低虹吸力的影響。由圖 5 可知當探針距樣品從遠到近時，先是吸力區，由小逐漸變大，但當距離很近時，此吸引力

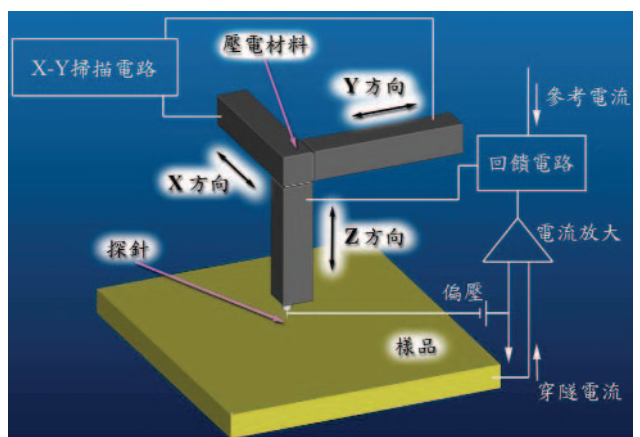


圖 4. STM 架構簡圖。

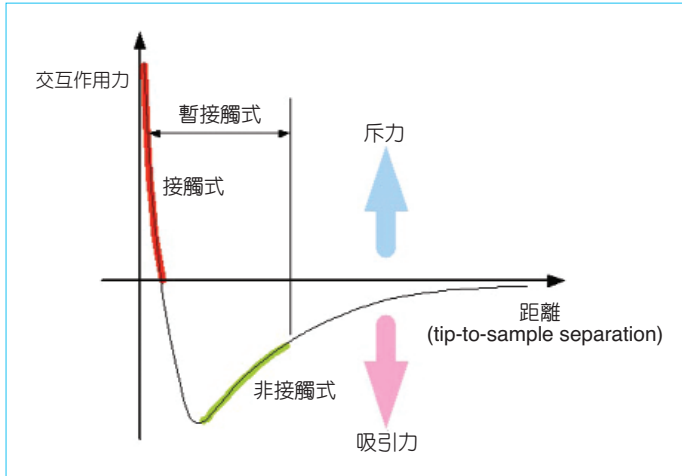


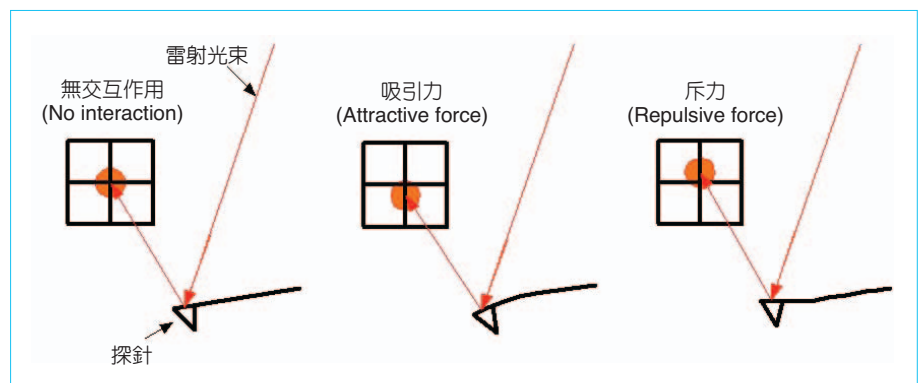
圖 5. AFM 探針與表面間的原子力與距離的關係圖。註：這是依據 Lennard-Jones potential，即 $U(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$ 所繪，實際情況會更複雜。例如，表面上不同機械特性（如軟硬度）的區域會有不一樣的斥力區曲線。

會減少，且很快轉變成斥力，斥力隨距離減少急遽上升，斥力區即代表探針已與表面原子接觸到，所以交互作用轉變成斥力。斥力的作用範圍極短，在不到 $1-2 \text{ \AA}$ 的範圍內，會有急遽的變化，屬於短程力，它的值對距離的變化，彷彿 STM 的穿隧電流對距離的變化般劇烈，因此非常適合作為成像時回饋電路的輸入，以保持固定的斥力進行掃描，這就是 AFM 的接觸式 (contact mode) 成像，解析度很高。另一成像模式為非接觸式 (non-contact mode)，於吸力區作用（見圖 5），因吸力對距離的變化不若斥力敏感，解析度也因此比較差，但優點是探針對樣品幾乎沒有破壞性。

探針與樣品表面之間的原子力很小，一般約 $0.1-100 \text{ nN}$ ($1 \text{ nN} = 10^{-9} \text{ N} = 10^{-9}$ 牛頓)，AFM 所用的探針需要能偵測到如此微小的作用力，目前一般是以微機電的製程製作有懸臂 (cantilever) 結構的探針，懸臂很細、薄，探針感受到的吸力或斥力會造成探針位置的偏移及懸臂的偏折（圖 6），一般懸臂的彈性係數 k 約為 $0.1-1 \text{ N/m}$ ，根據虎克定律 $F = k\Delta z$ ，如果我們能偵測到 1 nm 以下的探針偏移，就可偵測到比 $0.1-1 \text{ nN}$ 更小的力。STM 的高度解析度比 0.1 nm 還好，因此最早期的 AFM 是利用 STM 作探針偏移的量測，確實可取到表面形貌影像，但操作上常出現不穩。目前已有其他幾種方式可以穩定地量測到微小的探針偏移，其中光偏折 (beam deflection) 是最常見的，也有人使用光干涉 (optical interferometry)、壓電或壓阻等方式。

光偏折是利用一雷射光入射懸臂末端的金屬反射面，當懸臂因探針與表面的交互作用力而產生偏折，會使其反射的雷射光角度產生變化（見圖 6），不難由一位置感測元件 (position sensitive detector, PSD) 量出此探針位置的偏移及懸臂的偏折。在接觸模式中，斥力會造成反射的雷射光點上偏，偏移量大致與斥力大小成正比，PSD 量測到的偏移量可以成為回饋電路的輸入，藉維持固定偏移量而保持探針以一穩定的斥力接觸表面。由於斥力接觸有可能破壞表面上較柔弱的結構（如生物分子），甚至掃動吸附力不強的奈米結構（如奈米探管吸附到石墨表面），因此斥力要儘可能小，所採用的懸臂的 k 值也要小。但在吸力區操作的非接觸模式， k 值就不能太小，主要是因表面上的水膜所形成的虹吸力可瞬間將探針由吸力區帶到接觸表面 (jump to

圖 6. AFM 懸臂因探針與表面間的原子力而產生偏折，會使其反射的雷射光角度及投射在 PSD 的位置產生變化。



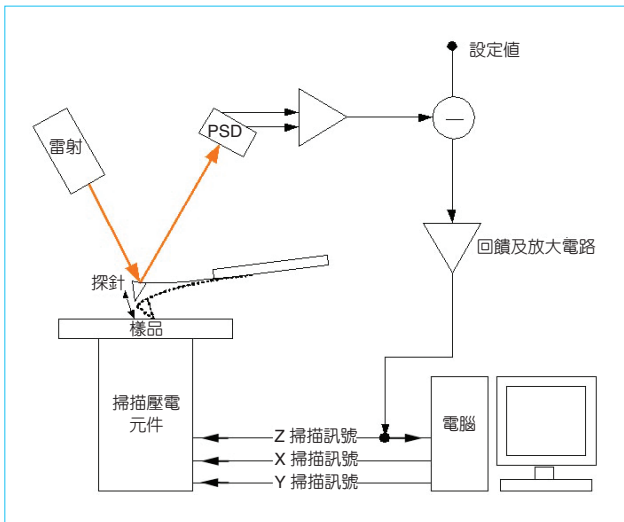


圖 7. AFM 架構簡圖。

contact)，造成操作的不穩，所以懸臂不可太軟。另外，懸臂必須以振盪方式操作，當虹吸力出現時，懸臂有一夠強的回復力能與其抗衡。非接觸式 AFM 的空間解析度比接觸式差很多，因此另一種介於兩者之間的模式－暫接觸式 (semi-contact mode) 或輕敲模式 (tapping mode) 更常被使用，它類似非接觸式，需振盪探針懸臂，但當探針振盪到最低點時可短暫地與表面接觸到 (操作範圍如圖 5)，大部分時間未接觸到樣品，如此同時具備很好的空間解析度，且破壞力很小。圖 7 為一使用光偏折 (或稱光槓桿) 的 AFM 架構簡圖，類似 STM 的架構，只是使用的探針不同及量測的物理量不同。

懸臂的振盪通常是以一交流訊號驅動壓電片，頻率選在懸臂的共振頻率附近，共振頻率則由懸臂的三維尺寸、形狀及材料所決定。AFM 在取影像之前，應先掃頻以尋找共振頻率，及振幅與頻率的關係，如圖 8 所示，驅動訊號在共振頻率 ω_0 時，

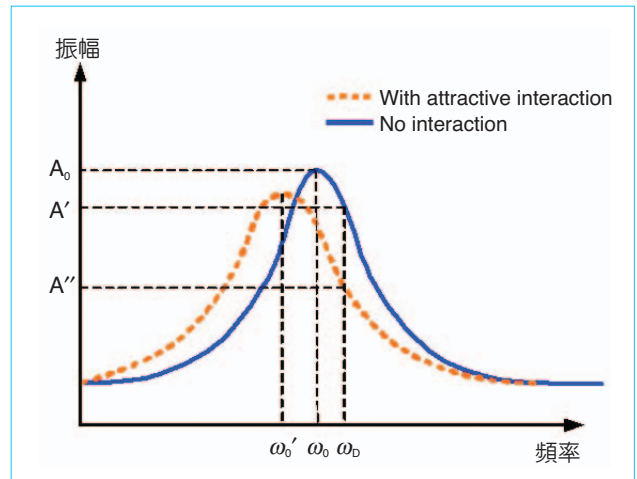


圖 8. 探針懸臂因探針與表面間的交互作用力，其頻率－振幅關係圖的變化。如果是吸引力，共振頻率會下降；但若主要是斥力的交互作用，共振頻率會上升。此關係圖對工作頻率的選取十分重要。

振幅達到最大值。AFM 的工作頻率常選在些微偏離共振頻率，其頻率為 ω_0 ，當探針遠離樣品 (即無交互作用力) 時，振幅為 A' ，但當探針因接近表面而感受到吸引力時，其頻率－振幅關係圖也會改變，如圖 8 中的虛線曲線，可以看出共振頻率因吸引力而變小為 ω_0' ，而在工作頻率 ω_0 的振幅也變小到 A'' ，因此可以用此振幅大小作為回饋電路輸入，以維持固定的交互作用。另外，由 PSD 所量測到的懸臂振盪與驅動壓電片的交流訊號通常有一相位差 (圖 9)，此相位差會因表面上不同材質的區域而不同 (因交互作用力不同)。因此在取表面形貌影像的同時，也可以取相位差來成像 (圖 10)，此相位差影像 (phase image) 常呈現另一種對比，因沒有高度的訊號，更適合分辨出不同材質的部分。

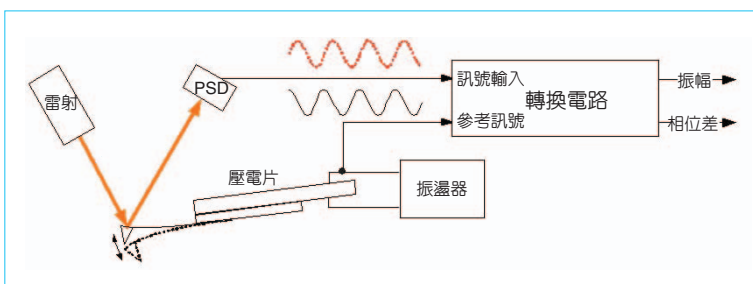


圖 9. 暫接觸式或輕敲模式 AFM 的示意圖。

空氣中操作的 AFM，在接觸式操作下可達到最佳解析，水平方向解析度受限於探針末端的針形，所以很難低於 1 nm。有廠商宣稱原子解析，並非真正取得原子解析度的影像，只是在週期性良好的材料表面上，如石墨 (graphite) 或雲母片 (mica)，取得規則、週期性的表面原子起伏影像，從未顯現出單一缺陷 (如：某晶格位置少了一顆原子，或這個位置被不同種類原子所取代) 或無週期性的原子影像。嚴格而言，不能算是達到原子解析。STM 的影像則是達到真正的原子解析 (註 2)。但近數年來，在超高真空環境下操作的 AFM 也已達到真正的原子解析度⁽²⁹⁻³¹⁾，並且可以像 STM 一般做搬移單顆原子的實驗⁽³²⁾，雖然操作上的難度比 STM 高很多。超高真空中的 AFM 不能使用上述的暫接觸式掃描，這是因為在真空中懸臂振盪的阻尼極小 (在一般環境中空氣及水膜是阻尼的主要來源) (註 3)，振幅對頻率的關係圖中，頻寬 $\Delta\omega$ 極窄，也就是 Q 值 ($Q = \omega_0/\Delta\omega$) 極高。此時探針與表面原子的交互作用力會產生共振頻率 ω_0 的變化，此頻率的變化 $\delta\omega$ 可用電路偵測到並作為回饋電路的輸入，以固定的頻率差來取得表面的形貌影像。很多實驗已顯示，若使用矽做的探針，探針末端單顆矽原子與表面單顆矽原子的化學鍵結力，可以產生不小的共振頻率改變，此化學鍵結力只在兩顆矽原子靠近 5 埃以內才會作用，約在 2.3 埃附近達到最強的吸引力，它也是一種短程力，因此以其產生的頻率改變成像，可以有很高的三維解析度。由此可見，真空中操作的 AFM 比空氣中操作的 AFM 有更佳的靈敏度，此靈敏度已可輕易地偵測到一矽原子與另一矽原子間的單一共價鍵的形成與打斷，這也暗示我們，此真空 AFM 操作模式可被應用到其他靈敏的感測技術，如極微量的生物、化學分子的檢測。最近就有文獻報導，利用極小懸臂在真空中共振頻率的改變，可偵測到比單一病毒更小的質量^(9,10)。

AFM 的應用範圍比 STM 大很多，從材料到電機、機械、化學、化工、生物，甚至醫學領域的奈米級成像。AFM 也可應用到奈米結構的製作⁽⁷⁾，解析度可以超過電子束蝕刻 (E-beam lithography)。但有人質疑 AFM 的掃描速度不夠快，製作奈米結構費時，以致無經濟效益。此問題可以藉由微機電

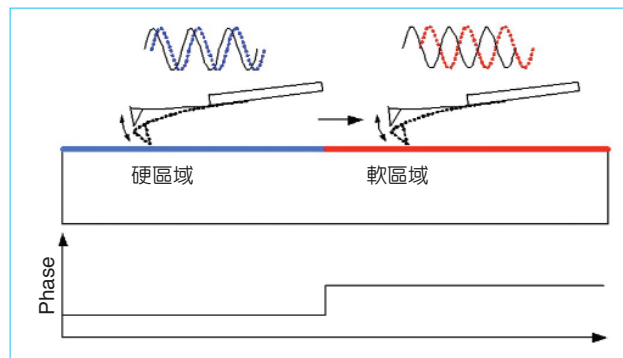


圖 10. 暫接觸式或輕敲模式 AFM 的相位差成像。

技術製作探針陣列解決，若能同時控制成千上萬的探針進行奈米結構的製作，則速度可以大幅提高，超過電子束蝕刻技術，但這方面的未來發展仍需要更多的人力去進行。兩年前 IBM 就發表以 AFM 的探針陣列技術做高密度的記憶體元件，同時有 1024 個探針，分別有讀、寫及抹除的功能⁽⁶⁾。

3. 其他 SPM 技術

大部分 SPM 是以 AFM 為基礎，僅有少數是架構在 STM 上。這些 SPM 利用 AFM 的技術來控制回饋系統，也就是以維持探針與表面的固定交互作用力進行掃描，得到表面形貌，而同時以該探針量取的訊號作功能性的成像。例如，近場光學顯微術以光纖製作探針，一方面可作 AFM 成像，另一方面可用光纖探針取得的光學訊號成像。現今近場光學顯微術的空間解析度約為 20 nm，遠高於傳統光學顯微鏡，接近電子顯微鏡。由於它提供了材料的光學訊息，所以十分適合探討光電元件或奈米級發光材料的特性，亦可應用在生物樣品的觀察。磁力顯微術所用的探針與 AFM 探針相似，只是針尖上加鍍一層磁性薄膜，於是在磁性材料上可以感受到磁力，磁力所造成懸臂振盪的振幅變化、相位差或頻率改變都可以用來成像。由於當探針與表面距離在數十 nm 以內也同時感受到凡得瓦爾力，但磁力比凡得瓦爾力作用的距離更遠，因此，在近距離通常以凡得瓦爾力為主作暫接觸式 AFM 表面形貌成像，然後再將探針後縮一距離 (如 50–100 nm)，此時凡得瓦爾力已衰減到微不足道，再以磁力成像，它可觀測磁性材料上細微的磁區分布。目

前微磁學也是一門重要的研究領域，MFM 已成為此領域的重要儀器⁽³³⁾。靜電力顯微術 (electrostatic force microscopy, EFM) 與 MFM 操作類似，主要差別在探針為一般 AFM 探針上加鍍一層金屬膜，可加電壓到此金屬膜，當樣品表面有靜電荷累積，就可使探針感受到靜電力，而以其造成的振幅變化、相位差或頻率改變成像。EFM 也可以用來量測表面電位的分布。

此外，也有人作出對溫度有靈敏反應的探針 (如熱電偶結構)，進行 AFM 表面形貌成像同時，也可取得溫度的分布影像，此種 SPM 稱為掃描溫度顯微術 (scanning thermal microscopy, SThM)。類似的 SPM 仍有很多種，這些探針是某些物理量，如電荷、電容、介電常數、電阻等，或化學量的感應器，搭配適當量測電路即可作某些特性成像，而空間解析度常決定於探針末端感應區域的大小，這些探針的製作通常利用 MEMS 技術就可達成，因此 SPM 技術不斷推陳出新。

4. 掃描探針顯微儀、光學顯微鏡及掃描電子顯微鏡的比較

光學顯微鏡及掃描電子顯微鏡 (SEM) 是目前最普遍使用的兩項顯微儀器。表 1 列出它們與 SPM 的比較，很明顯地 SPM 在空間解析度上優於另二者，尤其是 z 方向，電子顯微鏡不太能分辨 20 nm 以下的高度差，不過目前很多薄膜的厚度在 20 nm 或更小，用 SPM 就不難達到 0.01 nm 的解析度。再者，放入電子顯微鏡觀察之前，非金屬樣品需事先處理，但有些樣品如生物分子，在乾燥及鍍導電膜等程序處理過後，往往與原始狀態有所不同。另一方面，電子顯微鏡的高能量電子束對某些樣品

(尤其是脆弱的生物分子) 具有破壞性。SPM 則不具破壞性，樣品也通常不需事先處理，更可在真空、空氣、水溶液等各種環境下操作，限制很少。另一個特點是，SPM 的設計彈性比電子顯微鏡大很多，可以隨環境、用途、空間做不同的設計，並與不同儀器或設備整合，而進行特殊的量測。當然，SPM 也有些缺點，如表面高度落差過大的材料就不適用於 SPM，因為壓電材料的 Z 軸全行程不大 (1–10 μm)；另外，SPM 的表面形貌成像只針對暴露在最外層的結構，無法對下層結構成像，掃描電子顯微鏡則無此限制；掃描電子顯微鏡還可對材料作成分分析，SPM 現今仍無此能力，期待將來有所突破。此外，SPM 產品成熟度及穩定性仍不如 SEM，主要原因是 SPM 技術發展時間不夠久。

使用 SPM 量測奈米級結構的長度及寬度時，需要特別小心，因探針形狀會嚴重影響到量測值，如圖 11，當探針形狀細長，所掃描出來的形貌較接近真實 (如圖 11(a))，但當探針形狀較粗，對突起結構，所掃描出來的影像會比真實形貌來得寬；對凹陷結構，所掃描的影像會比真實形貌來得窄小，甚至當表面突起比針尖更細時，所得局部形貌反而類似針形 (如圖 11(b))。因此以 SPM 量測奈米粒徑或奈米線寬時特別要注意針形問題。有經驗的操作者可從 SPM 影像中的細微結構來判斷針型的狀況；另一方面，最理想的針形是很細長，但這種針通常也相當脆弱，不小心或使用稍久，細長的針形就會損毀。因此，有很多人希望將奈米碳管作在針尖上，實驗也證實奈米碳管的針可以得到很清晰的表面形貌影像，而且使用的壽命也比一般探針長很多，但這種針的製備麻煩且所費不貲。

項目	光學顯微鏡	SEM	SPM
操作環境	空氣、液體、真空中皆可	真空中	空氣、液體、真空中皆可
解析度			
水平方向 (x, y)	0.5 μm	2 nm	0.1–1.0 nm
高度 (z)	N/A	N/A	0.01 nm
放大倍率	1–2 × 10 ³ 倍	10–10 ⁶ 倍	5 × 10 ² –10 ⁸ 倍
sample 條件	不能完全透明	必須能存在於真空中，表面需能導電，以避免電荷堆積，影響成像	表面不能落差太大

表 1. 光學顯微鏡、掃描電子顯微鏡及掃描探針顯微儀的比較。

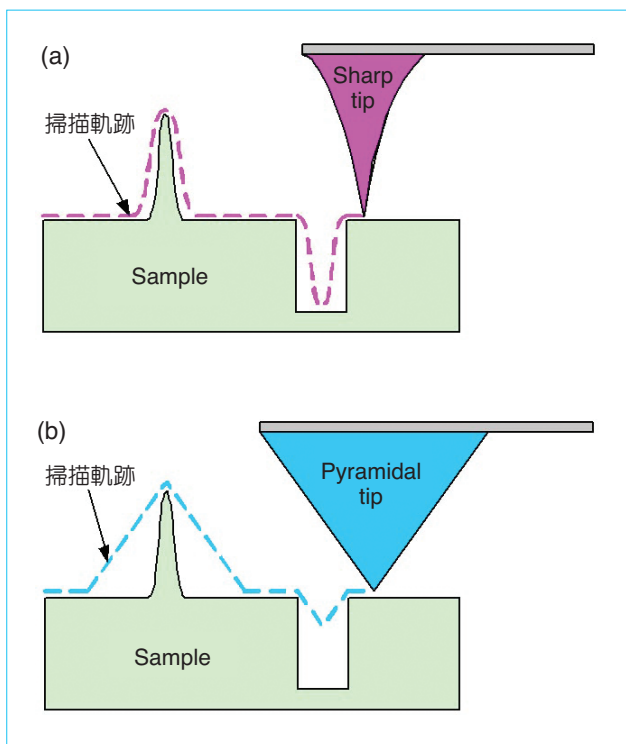


圖 11. 探針形狀對掃描影像的影響。

三、結論

各種 SPM 技術的陸續誕生與進展，給予人類前所未有的能力，從最小、最基礎的層級去探討、瞭解自然界及材料相關領域的很多現象及問題。在 21 世紀，SPM 技術將還會有更長足的進步，它的應用也會更普及到各種不同的領域，甚至在不同的操作環境中，以奈米尺度直接觀察動態過程的演變細節，並作極精密的操控。SPM 對人類科學與技術的發展，有極重大的貢獻，已有不少人預測，SPM 有可能如光學顯微鏡，將成為每一實驗室中必備的工具，因此，未來可能每個人都需要對此技術有一些基本的瞭解。

另外，SPM 已是關鍵的奈米核心技術，SPM 技術的開發需要更多的人力投入及創新。在科技先進的國家，SPM 已成為很多有天賦並勇於接受挑戰的年輕人所熱中參與的研究項目；在台灣我們極需推廣 SPM 的教育及應用，並積極爭取年輕人參與新技術的開發，才能在未來奈米科技的國際競爭中佔一席之地。

誌謝

特別感謝中央研究院物理研究所胡恩德先生協助製作本文的插圖，以及永春高中化學科馮同馨老師協助校稿及文章修飾。

附註

1. 相較於材料內部的原子，材料表面的原子其相鄰原子數目更少，因此表面原子的鍵結與內部原子非常不同。尤其是形成共價鍵的表面原子會有未鍵結的電子 (dangling bonds)，使表面原子的能量比內部原子高出甚多。因此表面原子常會重新鍵結，形成與內部原子不同的結構，以降低表面的能量，此表面原子結構稱為表面重構 (surface reconstruction)，其單位晶格的週期常比內部原子的週期大，而且表面電子結構也與材料內部不同。再者，不同元素、不同晶格方向的表面現象也會不一樣，因此表面現象加上尺寸效應，更使奈米結構的特性研究複雜化。
2. STM 比 AFM 容易達到原子解析度，這是因為針尖末端只要有一顆原子比其他原子突出 1 埃以上，穿隧電流就主要經過此一原子，其他原子對穿隧電流的貢獻微不足道。因此，在平坦表面上，即使針形不是很尖細，有一顆稍突出的原子就可達到原子解析。反觀 AFM 所利用的原子力，因同時有長程力及短程力的作用，針尖與表面的交互作用區域就不限於幾顆原子而已；即使利用短程力可得到較佳的解析度，但來自於整個針尖末端數十 nm 的區域及其下方的表面原子間的長程力，也對全部交互作用力有不小的貢獻，因此解析度難與 STM 相比，但針的最尖端越細，探針與表面交互作用的區域越小，解析度自然也就越佳。
3. 在真空環境中，因懸臂振盪的阻尼極小，當交互作用力改變，懸臂振盪的原先振幅會持續一陣子，才逐漸調整到另一穩定的振幅值。所以，在探針掃描過程中遇到樣品表面高度改變，振盪的振幅無法快速調整，若使用暫接觸式 AFM，回饋電路無法即時反應，這時掃描速度必須很慢，

否則容易撞針，而且影像的解析度不佳。在空氣中，懸臂振盪的振幅調整得很快速，因此可以用振幅值作為回饋電路的輸入。

參考文獻

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982); and *ibid* **50**, 120 (1983).
2. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, New York : Oxford Univ. Press (1993).
3. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
4. P. Grutter, H. J. Mamin, and D. Rugar, in *Scanning Tunneling Microscopy II*, edited by R. Wiesendanger and H.-J. Guntherodt, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 151 (1992).
5. 蔡定平, 科儀新知, **17** (5), 4 (1996).
6. P. Vettiger and G. Binnig, *Scientific American*, 35, Jan. (2003).
7. 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).
8. J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H.-J. Guntherodt, Ch. Gerber, and J. K. Gimzewski, *Science*, **288**, 316 (2000).
9. A. Gupta, D. Akin, and R. Bashir, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1976 (2004).
10. B. Ilic, Y. Yang, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2604 (2004).
11. N. V. Lavrik, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, *Rev. Sci. Inst.*, **75**, 2229 (2004).
12. J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
13. A. Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, and D. M. Eigler, *Science*, **275**, 1767 (1997).
14. A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdorfer, and H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. ed.*, **39**, 3212 (2000).
15. 黃偉瀚, 莊曜瑛, 吳丞偉, 章為皓, 科儀新知, **25** (5), 32 (2004).
16. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524 (1990).
17. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science*, **262**, 218 (1993).
18. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature*, **369**, 464 (1994).
19. E. Ganz, S. Theiss, I.-S. Hwang, and J. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1567 (1992).
20. I.-S. Hwang and J. Golovchenko, *Science*, **258**, 1119 (1992); and *ibid* **265**, 490 (1994).
21. I.-S. Hwang, R.-L. Lo, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4797 (1997).
22. R.-L. Lo, I.-S. Hwang, M.-S. Ho, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5584 (1998).
23. I.-S. Hwang, M.-S. Ho, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 120 (1999).
24. M.-S. Ho, I.-S. Hwang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5792 (2000).
25. I.-S. Hwang and J. A. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 255 (1993).
26. I.-S. Hwang, S.-H. Chang, C.-K. Fang, L.-J. Chen, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 106101 (2004).
27. I.-S. Hwang, S.-H. Chang, C.-K. Fang, L.-J. Chen, and T. T. Tsong, *Surf. Sci. Lett.*, **572**, L331 (2004).
28. E. Meyer and H. Heinzelmann, in *Scanning Tunneling Microscopy II*, edited by R. Wiesendanger and H.-J. Guntherodt, Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, 99 (1992).
29. F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart, *Science*, **289**, 422 (2000).
30. M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, and H.-J. Güntherodt, *Science*, **291**, 2580 (2001).
31. F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 949 (2003).
32. N. Oyabu, Ó. Custance, I. Yi, Y. Sugawara, and S. Morita, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 176102 (2003).
33. E. D. Dahlberg and J.-G. Zhu, *Physics Today*, **34**, April(1995).

• 黃英碩為美國哈佛大學應用物理博士，現任中央研究院物理研究所研究員。

• Ing-Shouh Hwang received his Ph.D. in applied physics from Harvard University, USA. He is currently a research fellow at the Institute of Physics, Academia Sinica.