

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

有機分子官能化的 Si(111)表面



Organic Functionalization on Si(111) Surface

研究生 林楹璋

指導教授 楊耀文 博士

王念夏 博士

中華民國九十四年七月

有機分子官能化的 Si(111)表面化學

學生：林楹璋

指導教授：楊耀文 博士

王念夏 博士

國立交通大學應用化學所

中文摘要

由共價鍵在矽表面上形成強鍵結的有機分子單層膜，可以在矽表面上任意改變矽表面的特性，使其具有鈍化、抗腐蝕或其他性質，以提供在化學、材料或生物的領域上有進一步的應用。

在本篇研究中，將討論藉由 Grignard 試劑在矽(111)表面上製成的有機分子單層膜的特性，以 XPS 能譜鑑定矽基材與有機分子薄膜的元素組成，確定製備的薄膜品質。再以角解析 NEXAFS 光譜測量有機分子在矽表面的排列位向，觀察這樣的分子單層膜，是否會如一般的自組裝薄膜一樣，藉由分子間的凡得瓦作用力，在表面上排列成規則有序的結構。而談論分子的有序規則排列，需以平坦的基材為前提，因此我們須先以 STM 測量表面平整度在每一個步驟前後的變化，才能確定討論的分子排列不受表面型態的變化所影響。

從實驗的結果中，我們首先發現這樣的製備方法並不會對矽單晶的表面型態造成變化。送入超高真空進行 XPS 實驗後，確定樣品表面的組成是均勻的有機分子單層膜；但在 NEXAFS 的結果中，由於角解

析光譜的結果並未有顯著的差異，因此我們推測以 Grignard 試劑在矽(111)表面所製成的有機分子單層膜，其排列位向並沒有想像中如分子自組裝薄膜一樣的易於控制。



致謝

由衷的感謝楊耀文老師在這兩年中對我的教誨，使我不論在生活或是學業上均獲益良多。

在同步輻射中心的這兩年，是我求學歷程中最愉快的兩年；不論是在機械準備室加工元件、在 Wide Range 取光譜、或是在實驗室內作實驗，都是充滿新奇的愉快回憶。在此也感謝在同步輻射中心給予我指導與建議的每個人，尤其是范良任學長不厭其煩的從零教起，使我在這兩年的日子過的精采充實。感謝財團法人同步輻射研究中心及國科會給予的設備及補助，使我可以專注於學習。在口試論文期間，感謝陳俊顯博士與王念夏博士的審閱，提供許多寶貴的意見，使得本論文得以更趨於嚴謹完備。

感謝實驗室的夥伴昌諺，學弟文彥，與新進學弟震東、仲翔，我的這篇論文如果沒有你們的支援，完工恐怕遙遙無期。而我最親愛家人們，感謝你們長久以來的支持與安慰，使遠在異鄉的我得以安心求學；最後，還要感謝熙嬋在這些年來的包容。

目錄

中文摘要	v
致謝	v
目錄	v
圖目	v
第一章 序論	1
1.1 有機分子單層膜	1
1.2 thiophene	4
第二章 實驗藥品與儀器設備	6
2.1 實驗藥品與氣體	6
2.2 實驗儀器設施	7
2.3 同步輻射光	8
2.4 超高真空系統的儀器裝置	9
2.5 X 光光電子發射能譜(XPS)原理	10
2.6 近緣 X 光吸收細微結構光譜(NEXAFS)原理	13
2.7 原子力顯微鏡(AFM)原理	19
2.8 掃描穿隧顯微鏡(STM)原理	21
第三章 實驗步驟與數據處理	23
3.1 Si(111)的 RCA 清洗	23
3.2 矽表面的氫化反應	24
3.3 以 Grignard 試劑進行有機分子官能化	25
3.4 STM 實驗	26

3.4.1	探針的製作	26
3.4.2	STM 掃描	27
3.5	超高真空系統	28
3.5.1	超高真空的準備	28
3.5.2	超高真空系統之樣品傳送	29
3.6	NEXAFS 實驗方法	29
3.7	XPS 的數據處理	35
3.8	NEXAFS 的數據處理	36
第四章 實驗結果討論		41
4.1	理想的實驗狀況	41
4.2	氫化矽表面	41
4.3	以 $C_5H_{11}MgBr$ 製備的 $C_5H_{11}-Si(111)$ 樣品	52
4.4	以 $C_{10}H_{21}MgBr$ 製備的 $C_{10}H_{21}-Si(111)$ 樣品	64
4.5	以 $C_{14}H_{29}MgCl$ 製備的 $C_{14}H_{29}-Si(111)$ 樣品	66
4.6	以 thiophen-2-yl-magnesium bromide 製備的 thiophen-2-yl-Si(111) 樣品	75
第五章 結論		82
第六章 參考資料		84

圖目

1-1	以 EtAlCl_2 作為催化劑，將烯類接上矽表面的反應簡圖.....	2
1-2	含雙鍵的烯類或炔類藉由加熱而鍵結在矽表面.....	2
1-3	照光或自由基的連鎖反應.....	3
1-4	藉由 Grignard 將碳鍊鍵結上矽表面的反應簡圖.....	3
2-1	真空腔體配置圖.....	10
2-2	測得的電子動能與電子動能分析儀功函數的關係圖.....	11
2-3	電子起飛角與偵測縱深示意圖.....	13
2-4	原子與雙原子分子的電子能階圖及其對相應的近緣 X 光吸收 細微結構(NEXAFS)圖譜.....	15
2-5	入射 X 光與分子角度關係圖.....	16
2-6	X 光入射角與分子傾角的強度關係圖.....	18
2-7	原子力顯微鏡之原理示意圖.....	20
3-1	實驗架設圖.....	26
3-2	NEXAFS 實驗裝置示意圖.....	30

3-3	MCP 構造示意圖與部分拆解照片.....	30
3-4	歐傑電子的示意圖.....	32
3-5	NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較	34
3-6	來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動能的電子背景訊號.....	35
3-7	以 HOPG $1s \rightarrow \pi^*$ X 光吸收峰來校正每張光譜的入射光能量	37
3-8	PEY 光譜處理步驟.....	39
4-1	理想反應簡圖.....	41
4-2	擾動的溶液浸泡 30 分鐘所製成的氮化矽表面的 AFM 測量..	42
4-3	無擾動的溶液浸泡 15 分鐘所製成的氮化矽表面的 STM 測量	44
4-4	浸泡 5 分鐘所製成的氮化矽表面的 STM 測量.....	46
4-5	浸泡 5 分鐘所製成的氮化矽表面，仍有二氧化矽殘留.....	47
4-6	浸泡 7 分鐘所製成的氮化矽表面，證實已無二氧化矽殘留...	48
4-7	浸泡 7 分鐘所製成的氮化矽表面的 STM 測量.....	49
4-8	氮化矽表面的高解析度 Si $2p$ XPS 能譜.....	51

4-9	C_5H_{11} -Si(111)的 STM 大範圍掃描.....	52
4-10	C_5H_{11} -Si(111)的 STM 大範圍掃描.....	53
4-11	C_5H_{11} -Si(111)的 STM 小範圍掃描.....	54
4-12	C_5H_{11} -Si(111) 的 XPS 大範圍能譜.....	55
4-13	C_5H_{11} -Si(111)的高解析度 C 1s 能譜.....	57
4-14	C_5H_{11} -Si(111)的高解析度 Si 2p 能譜.....	59
4-15	C_5H_{11} -Si(111)的 C K-edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	61
4-16	傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖.....	63
4-17	$C_{10}H_{21}$ -Si(111)角解析 NEXAFS 光譜.....	65
4-18	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)的大範圍 STM 掃描.....	67
4-19	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)的小範圍 STM 掃描.....	68
4-20	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)的 XPS 大範圍能譜.....	69
4-21	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)與 C_5H_{11} -Si(111)的 XPS 大範圍能譜比較.....	70
4-22	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)的高解析度 C 1s 能譜.....	71

4-23	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)的高解析度 Si 2 <i>p</i> 能譜.....	72
4-24	$C_{14}H_{29}$ -Si(111)角解析 NEXAFS 光譜.....	74
4-25	Thiophen-2-yl-Si(111)的大範圍 STM 掃描.....	75
4-26	thiophen-2-yl-Si(111)的小範圍 STM 掃描.....	76
4-27	thiophen-2-yl-Si(111)的 XPS 大範圍能譜.....	77
4-28	thiophen-2-yl-Si(111)的 C 1 <i>s</i> 高解析度能譜.....	78
4-29	thiophen-2-yl-Si(111)的 Si 2 <i>p</i> 高解析度能譜.....	79
4-30	thiophen-2-yl-Si(111)的 NEXAFS 角解析光譜.....	81



第一章 序論

1.1 有機分子單層膜

矽是目前半導體工業中，最被廣泛應用的材料，一般半導體元件皆是由矽單晶經許多繁複的程序，在矽單晶的表面上建構出各式各樣具有不同功能的電路結構，之後才封裝成為電子元件。然而，製程技術不斷的往微小化邁進，自我組裝技術與其他各種奈米結構材料也有越來越廣泛的應用，奈米級電子元件的目標已指日可待。

在這樣的潮流之中，在矽表面製成薄膜的技術也往分子單層膜的方向發展；而有機分子可以視需求而改變其官能基，具有易於操控的特性，因此如何在矽表面上製作有機分子單層膜已成為一個重要的課題¹⁻⁵。

藉由共價鍵在矽表面上形成強鍵結的有機分子單層膜，可以在矽表面上任意改變矽表面的特性，使其具有鈍化、抗腐蝕或其他性質，以提供在化學、材料或生物的領域上有進一步的應用。一般以有機分子修飾矽表面，由最簡單的碳鏈開始，有以下數種製備方法^{1,6}：

1. 催化劑¹

以無機錯合物作為催化劑，如 EtAlCl_2 ，下圖為將烯類接上矽表面的反應簡圖，圖中 SiR_3 可視為矽基材中，最表層的矽：

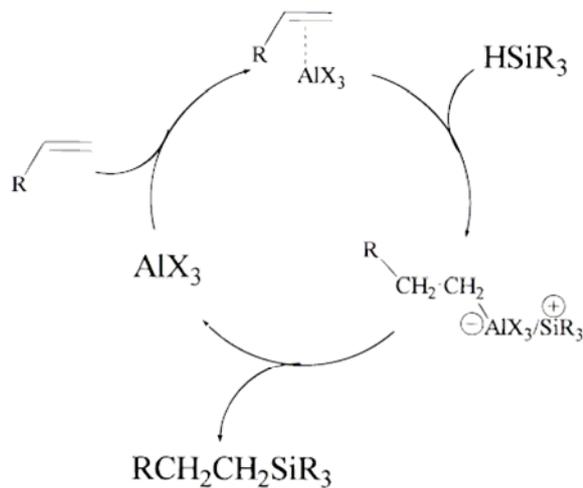


圖 1-1 以 EtAlCl_2 作為催化劑，將烯類接上矽表面的反應簡圖⁶

2. 加熱

氫化矽表面與含雙鍵的烯類或炔類一起加熱至 200°C ，雙鍵將斷裂並且取代氫化矽表面上的矽，鍵結在矽表面上。

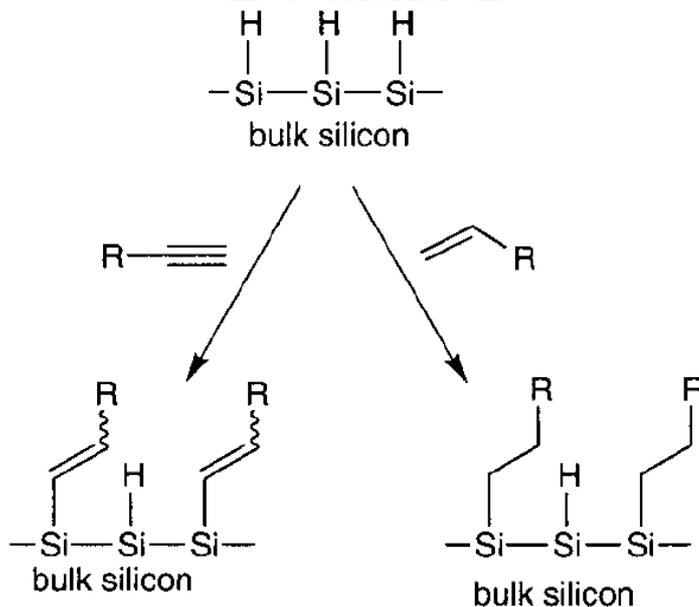


圖 1-2 含雙鍵的烯類或炔類藉由加熱而鍵結在矽表面⁶

3. 雙鍵照光或自由基(radical)的連鎖反應

氫化矽表面與含雙鍵的烯類或炔類一起照光(通常為 UV 或白光)，氫化矽表面的矽氫鍵將斷裂而形成自由基，由自由基攻擊雙鍵

而將碳鏈鍵結上矽表面，遺留的自由基將繼續重複上述反應。

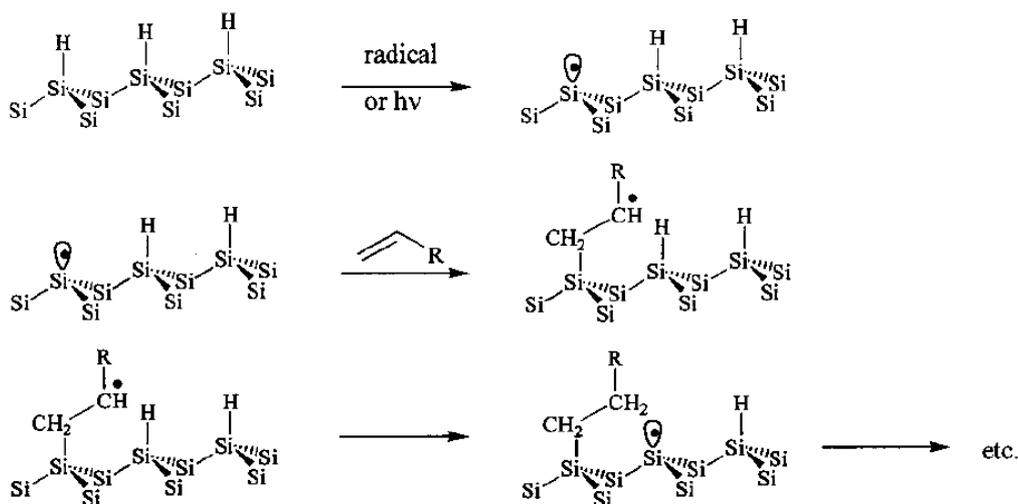


圖 1-3 照光或自由基的連鎖反應¹

在最近的研究中發現，將氫化矽表面與 Grignard 試劑一起加熱⁶，Grignard 試劑將脫去 MgX ，並取代氫而鍵結在矽表面上，形成有機分子單層膜，圖 1-4 為反應簡圖。

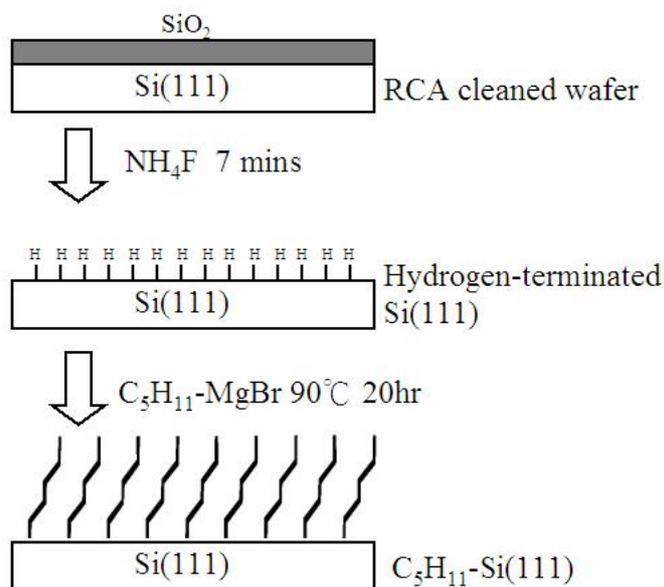


圖 1-4 藉由 Grignard 將碳鏈鍵結上矽表面的反應簡圖

本篇研究將討論藉由 Grignard 試劑製成的有機分子單層膜的特性，以 XPS 能譜鑑定矽基材與有機分子薄膜的元素組成，確定製備的薄膜品質。再以角解析 NEXAFS 光譜測量有機分子在矽表面的排列位向，觀察這樣的分子單層膜，是否會如一般的自組裝薄膜一樣，藉由分子間的凡得瓦作用力，在表面上排列成規則有序的結構。而談論分子的有序規則排列，需以平坦的基材為前提，因此我們須先以 STM 測量表面平整度在每一個步驟前後的變化，才能確定討論的分子排列不受表面型態的變化所影響。

我們所使用的 Grignard 試劑總共有四種，分別是 $C_5H_{11}MgBr$ 、 $C_{10}H_{21}MgBr$ 、 $C_{14}H_{29}MgCl$ 與 2-thiophene-MgBr，我們將相互比較這些樣品在這種製備方法下，所製成的分子單層膜有何差異。相信這可以增進對有機分子與無機材料(金屬或半導體)介面特性的了解與控制。雖然在平面顯示器方面，用有機分子來取代傳統的半導體材料已是未來發展的趨勢，但是我們利用共價鍵的形式將有機分子鍵結於半導體材料上，相信可以融合有機分子官能基的特性與半導體材料易於製作為電子元件，這兩者的優點，突破現有半導體製程的極限，在奈米材料的世代中，朝更微小的分子電路發展。另一方面，藉由將表面分子進行不同形式的官能化，期望可以應用於生化感應器(biosensor)或其他檢測用途。

1.2 thiophene 的介紹與應用

賽吩(thiophene)為一雜環有機化合物，被發現存在於原油中，並且具有毒化催化表面的特性。除了早期關於賽吩在石化工業應用方面的研究之外，由於分子電子學的崛起，使得賽吩至今仍不斷的被研究

與討論。

分子電子學(molecular electronics)於近二十年內蓬勃的發展，其主要觀念為，電子電路的個別元件可以利用物質的分子來構成。這將大大增加晶片上的電路密度並使它們得以更快的速度來運作。目前該領域重要的課題之一為，利用有機分子來取代傳統的半導體材料，特別是在平面顯示器方面。其優點在於低生產成本、發光材料的多變性以及環境上的考量。雖然於應用上的研究已經快速的發展，但是對於很多基本物理機制上的了解卻很缺乏，需要更多對於理論系統的詳細研究。

目前 π -共軛高分子在半導體工業上正被廣泛採用，因為這些有機高分子在電子結構上具有去區域性(delocalization)的共軛 π 電子雲，有助於電荷的傳導。而聚賽吩(polythiophene)與寡聚賽吩(oligothiophene)為被廣泛研究的有機高分子之一。例如發光二極體(light-emitting diode)⁷，場效應電晶體(field-effect transistor)⁸，光伏特電池(photovoltaic cell)等⁹，均為寡聚賽吩在光電材料的應用。由於這些分子具有良好的化學穩定度，並且可以透過取代基的改變來進行光電性質方面的改良與控制，而極具應用價值。

為了開發有機高分子在光電性質方面的應用潛力，所以必須要加強對於有機薄膜的電子與幾何結構的控制。除此之外，有機分子材料與金屬接觸界面的熱力學與機械性的穩定，對於電子元件的表現十分重要，所以對於有機材料與金屬之間的作用需要更深入的了解與探討。

第二章 實驗藥品與儀器設備

2.1 藥品與氣體

藥品	廠商	純度/規格
Si(111)單晶片	Semiwafer	n type 0.1~0.2 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
Decylmagnesium bromide $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{MgBr}$	Aldrich	1.0 M in diethyl ether
Pentylmagnesium bromide $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$	Aldrich	2.0 M in diethyl ether
Tetradecylmagnesium chloride $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{MgCl}$	Aldrich	1.0 M in tetrahydrofuran
Thiophen-2-yl-magnesium bromide $\text{SC}_4\text{H}_3\text{MgBr}$	Aldrich	1.0 M in tetrahydrofuran
ammonium fluoride NH_4F	Fluka	98%
硝酸	Fluka	64~65%
鹽酸	Fluka	35~37%
三氯乙烯	Fluka	分析級
NH_4OH	Fluka	20~30%
雙氧水	Fluka	30%
氫氟酸 HF	Fluka	50%
丙酮		試劑級

甲醇		分析級
超純水	Millipore	18.2 MΩ · cm ⁻¹
氮氣	健仁	99.99%

2.2 實驗裝置

主要儀器設備	製造廠商
機械幫浦 (mechanical pumps)	Alcatel
離子幫浦 (ion pump)與鈦昇華幫浦 (titanium sublimation pump)	Perkin Elmer
渦輪分子幫浦 (turbo molecular pumps)	Seiko Seiki、Balzer 與 Varian
電子偵測器 (electron yield detector)	自行組裝
離子槍 (sputtering ion gun)	Vacuum Generator
差比抽壓四極質譜儀 (differentially pumped quadrupole mass spectrometer)	UTI
電子動能分析儀 (Triple-channeltron electron energy analyzer, CLAM2)	Vacuum Generator
同步輻射光源 (synchrotron radiation source)	同步輻射研究中心
原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy)	Digital Instruments

2.3 同步輻射光(Synchrotron Radiation)¹⁰

本研究利用國家同步輻射研究中心的同步輻射光做為 XPS 以及 NEXAFS 實驗的光源。同步輻射光為一連續波段的電磁波，涵蓋紅外線、可見光、紫外線及 X 光等，1947 年首次在美國通用電器公司同步加速器上意外地被發現，因此命名為「同步輻射」或「同步加速器光源」。根據電磁學理論，當帶電粒子運動速度或方向改變時，會放射出電磁波。因此，當電子以接近光速飛行時，受到磁場作用而發生偏轉，會沿著切線方向放射出電磁波，此電磁波即為同步輻射。同步輻射光具有以下特性：強度極強、波長連續、準直性佳、光束截面積小、具有時間脈波性與偏振性。若以 X 光為例，同步輻射光在這個波段的亮度比傳統 X 光源所產生的 X 光還要強百萬倍以上，所以可以把原本需要幾個月的實驗時間縮短至幾分鐘。以往因實驗光源亮度不夠而無法探測的結構，藉由同步輻射光也都可分析得一清二楚。由於同步輻射光具有高強度與連續可調的特性，所以使用同步輻射光源可以克服傳統 XPS 的兩大限制：(1)表面靈敏度及(2)能量解析度不佳的限制。表面靈敏度與電子非彈性碰撞平均自由徑(Inelastic Mean Free Path, IMFP)有很大的關係。IMFP 定義為電子於固態物質間移動時，發生能量減損的兩連續碰撞間所行的距離，其主要的影響因素為電子動能，而材料種類的影響較小。若能把激發出的光電子能量調整於某一範圍之內，使其 IMFP 為最小，則電子動能分析儀所偵測到的訊號就幾乎全部來自於表面數層的原子，表面靈敏度也隨之提高。傳統 XPS 所用的光源其能量均偏高(Mg K_{α} : 1253.6 eV, Al K_{α} : 1486.6 eV)，而且無法自由調整。這種強度的 X 光會激發出動能約 200 至 1400

eV 的光電子，相對應的 IMFP 為 10~20 Å 左右，相當於近十餘層原子；若使用同步輻射光源，則具有可以在一定的範圍之內自由調整光子能量，仍不失高亮度的特性，使激發出的光電子動能於 50 至 100 eV 之內，其 IMFP(約 5 Å)很小。同時，我們亦可以調整激發能量使欲偵測原子的光游離截面(photo ionization cross section)達到最大，讓光譜訊號(counts)值達到最高且訊雜比(S/N)值最好。

現今國家同步輻射研究中心的同步輻射光屬於第三代同步加速器光源，其最大的特色在於儲存環中裝入特別的插件磁鐵，例如增頻磁鐵或聚頻磁鐵，藉此使電子由偏轉一次變成多次偏轉，同步輻射光的亮度則可以提高一千倍以上。實驗所使用的光源是由儲存環引出同步輻射光，經由光束線上多種精密光學元件聚焦、選取波長後，再引進實驗站進行各項實驗。此研究之實驗是在 24A 寬頻(Wide Range)光束線¹¹進行，這條光束線的特點為可調變能量範圍廣，經由六種不同的球形光柵可使光能量在低能量 (15~150 eV) 與高能量 (130~1500 eV) 兩部分做調變。



2.4 超高真空系統的儀器裝置

XPS 與 NEXAFS 實驗均在可以遮蔽地磁干擾的 μ -metal 超高真空 (ultra-high vacuum, 簡稱 UHV) 球型腔體內進行。在腔體上方開口接有一樣品操作平台 (manipulator) 作為移動樣品位置與角度之用，下方接上 T 型通管，T 型通管兩開口端分別接離子幫浦及分子渦輪幫浦。腔體其餘開口端分別接上電子動能分析儀、差比抽壓離子鎗、樣品交換系統(load-lock system)、四極質譜儀、樣品給料裝置(doser)等裝置。腔體前方開口則與光束線相連接，引進同步輻射光源來進行實驗。

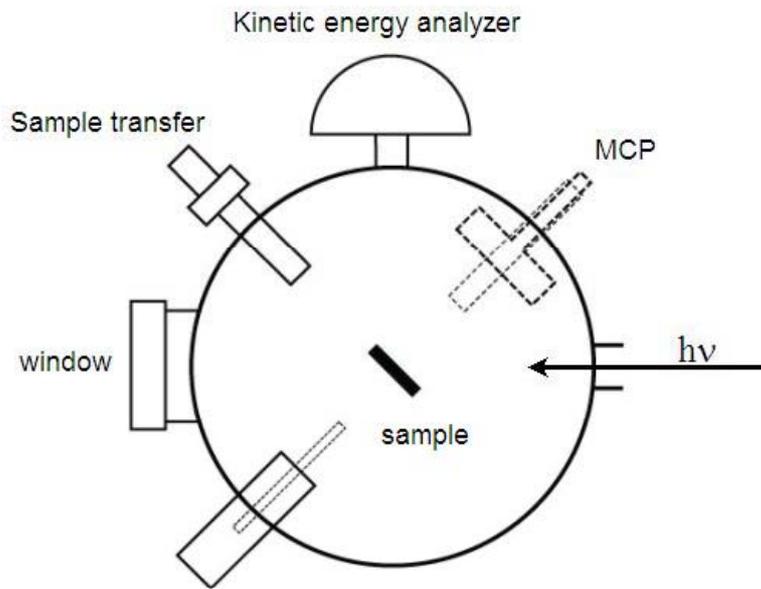


圖 2-1 真空腔體配置圖

2.5 X 光光電子發射能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, 簡稱

XPS)原理¹²

當 X 光光束照射樣品表面時，可使內核層(core level)電子被激發並且脫離材料表面，最後被電子動能分析儀所偵測。如圖 2-2，我們描述如何經由電子動能分析儀測得之電子動能，推算出電子之束縛能(binding energy)。

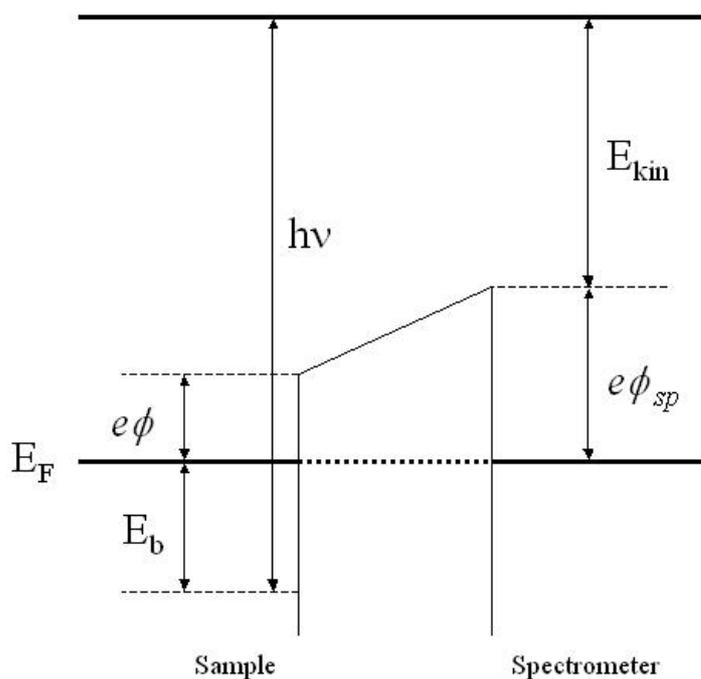


圖 2-2 測得的電子動能與電子動能分析儀功函數的關係圖¹²

圖 2-2 中樣品與電子動能分析儀經由接地，將兩者的費米能階(E_F)拉齊至同一能量高度。在量測脫離樣品表面的電子動能時，量測到的電子動能是來自於入射光能量克服電子束縛能(E_b)與樣品表面的功函數($e\phi$)之後，基於能量守恆定律，所遺留的能量以電子動能方式展現的結果；但在進入電子動能分析儀之後，因為還需要克服電子動能分析儀內偵測器(detector)的功函數($e\phi_{sp}$)，因此測得的電子動能實際上應描述為下式：

$$E_{kin}(sp) = h\nu - E_b - e\phi_{sp} \quad (2-1)$$

而我們在光譜所能獲得的資訊中，一般都將脫離樣品表面具有最小動能的電子當作基準，其電子動能經由電子動能分析儀所測得的結果

為：

$$E_{\text{kin(sp)min}} = e\phi - e\phi_{\text{sp}} \quad (2-2)$$

而測得的電子動能與基準點的差值(ΔE)，便是上二式相減：

$$\Delta E = E_{\text{kin(sp)}} - E_{\text{kin(sp)min}} = h\nu - E_b - e\phi \quad (2-3)$$

藉由基準點，儀器本身的功函數便可以被忽略，簡化了我們用來計算束縛能的算式。

目前已經了解 XPS 束縛能的偏移源自於(1)分子中各元素之間的電負度差異(2)分子與金屬表面的作用力差異，所造成的不同電荷轉移。在化合物形成過程中，原子間藉由價電子形成鍵結，產生電子轉移的現象，使電負度(electronegativity)較大的元素具有負電荷，而電負度較小的原子則具有正電荷。因為價電子轉移的緣故，使內層電子能階因靜電位差(electrostatic potential)而產生變化。若元素具有正電荷，則光電子束縛能會較原子態的電子束縛能高；反之，具有負電荷的元素所量測到的光電子束縛能會往低束縛能偏移。化合物之間的作用也會造成相同的結果。利用推算出的束縛能可得知元素種類以及其電子組態，而由束縛能的偏移量則可推測出元素周圍的化學環境，例如其鍵結與化學態等。

此外，利用改變電子動能分析儀與表面的相對角度來進行角解析(angular resolved)量測。下文中 XPS 能譜所標示的角度皆指電子起飛角(takeoff angle)，定義為電子出射方向(電子動能分析儀電子透鏡中心軸)與表面的夾角，當起飛角變小時，來自固定深度的光電子在試片中運動的距離變長，因而導致電子產生非彈性散射的機率增加，於是來自深層的光電子會因更多能量減損，轉換成背景訊號。由於本實驗室的真空腔配置中，電子動能分析器(CLAM2)所架設的位置垂直

於入射光，因此無法取得 90° 的正向能譜，故以 70° 能譜代替。根據 XPS 原理與起飛角的關係如圖 2-3，關係式如下：

$$D = d \sin\theta \quad (2-4)$$

d 是理論偵測縱深，改變起飛角便能改變實際偵測縱深 D ，因此 70° 能譜對深層基材訊號較為靈敏，而 30° 能譜則對表面訊號較靈敏。

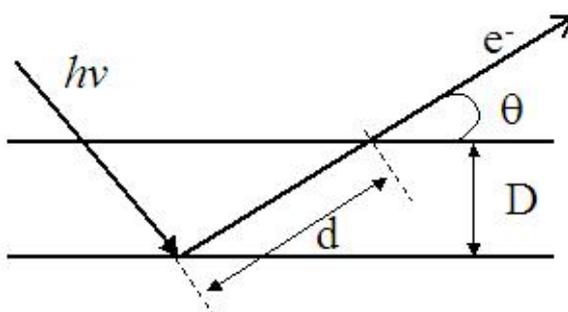


圖 2-3 電子起飛角與偵測縱深示意圖

2.6 近緣 X 光吸收細微結構光譜(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)原理¹³

由吸收截面與光子能量的關係圖中，可看出來在 X 光能量區內出現了不連續處，在此數個光子能量的範圍之內即為吸收邊緣(absorption edge)，在這些範圍內 X 光吸收係數有劇烈的變化。X 光吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, 簡稱 XAS)可進一步以 X 光能量與吸收邊緣的能量差值來區分成近緣(Near-Edge)X 光吸收光譜區和延伸(Extended-Edge)X 光吸收光譜區兩部份，此兩部份的物理現象來源不一致，所得到的資訊也不相同，在我們的實驗中，只討論 NEXAFS 的部分。

當以 X 光來照射物質，其中內核層(core level)電子可被 X 光激

發到一系列的未填滿軌域，以圖 2-4(A)的氣體原子為例，這些未填滿軌域，包含電子尚未游離前之一系列雷德堡能態(Rydberg states)，以及電子游離後之連續能態(continuum states)。這些能態的存在使得跨過 *K*-edge(即 *1s* 電子被游離)的 X 光吸收係數對 X 光能量的關係，不再是一平滑的函數，而相應具有許多吸收峰(peak)以及階梯(step)。習稱的近緣 X 光吸收細微結構光譜區，即指從 X 光吸收邊緣(absorption edge)，如 *K*-edge，往高能量方向約 50 eV 區域內的光譜。再以圖 2-4(B) X 光激發氣態雙原子分子所得到的 *K*-edge NEXAFS 光譜為例。除了前述的雷德堡能態所造成的 X 光吸收峰之外，分子還存在有具 π 或 σ 特性的價電子軌域以及未填滿的 π^* 和 σ^* 軌域。內核層 *1s* 電子躍遷到 π^* 和 σ^* 空軌域所造成的 X 光吸收峰有著截然不同的形狀。 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收峰非常窄，且因為電子緩解(electronic relaxation)效應，導致此吸收峰的能量甚至可低於電子的游離位能(ionization potential)，相形之下 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的躍遷能量較高，而且吸收峰非常寬，且其形狀非常不對稱，較不適合作進一步分析。

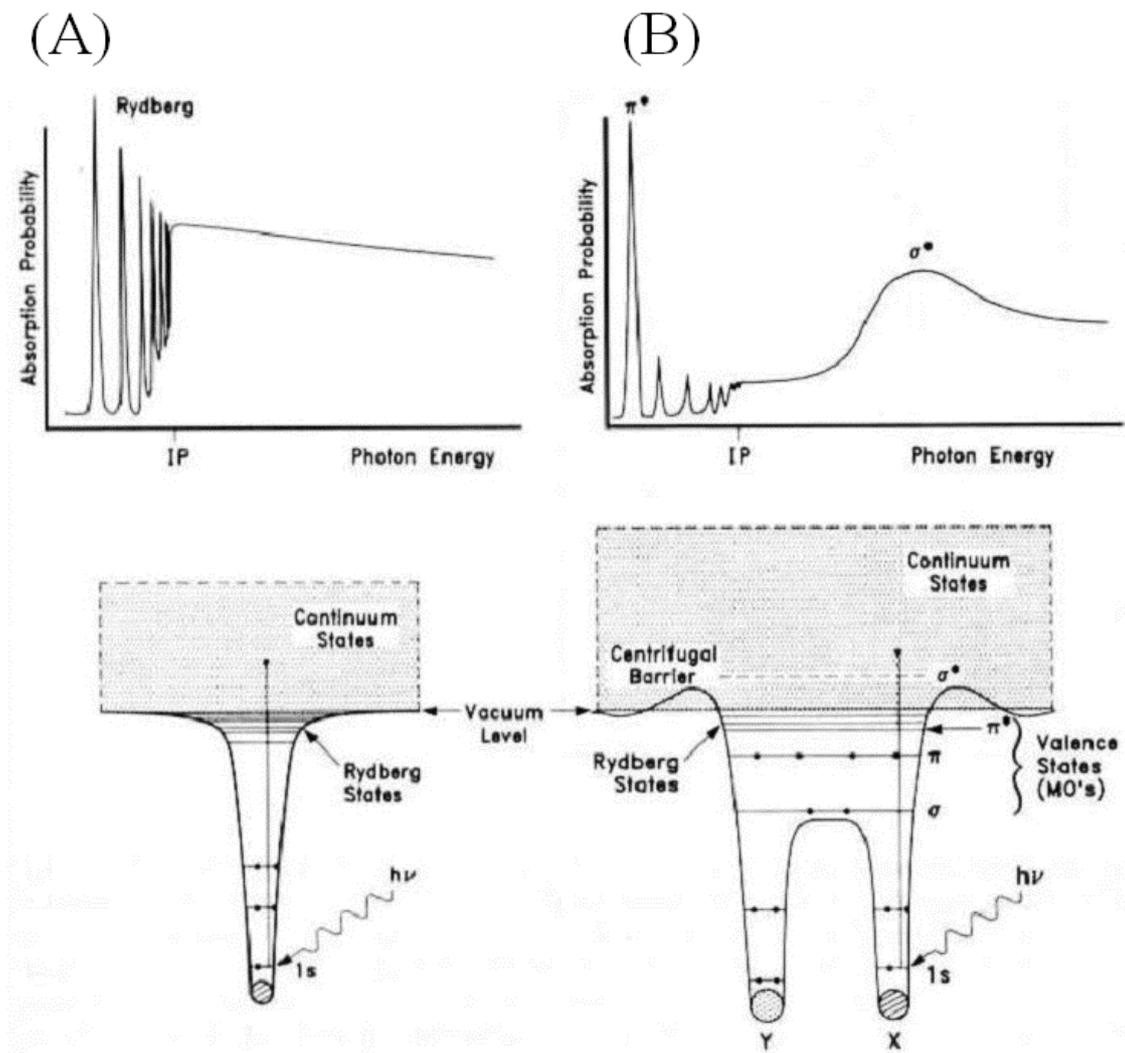


圖 2-4 (A)原子與(B)雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收細微結構(NEXAFS)圖譜。¹³

光譜的成因主要是因為光子激發原子內層電子，使其躍遷至能量較高的空軌域而產生。若以 $1s$ 電子受 X 光激發為例，X 光吸收係數與躍遷機率的矩陣乘積的平方值成正比，如下列所示：

$$I_{i,f} \propto \left| \hat{e} \cdot \langle f | \vec{r} | i \rangle \right|^2 \propto \cos^2 \chi \quad (2-5)$$

其中 $|i\rangle$ 為具球對稱之起始 $1s$ 電子狀態， \hat{e} 為入射 X 光電場的單位向量，而向量形式的矩陣元素(vector matrix element) $\langle f|\hat{r}|i\rangle$ 的方向，與被激發原子的末電子狀態的 p 軌域的分量一致。因此當 X 光的電場方向指向末電子狀態最大電子密度的方向時，吸收係數值最大；而偏離此方向時，X 光吸收係數則依 $\cos^2\chi$ 的形式遞減，其中 χ 為兩向量的夾角。

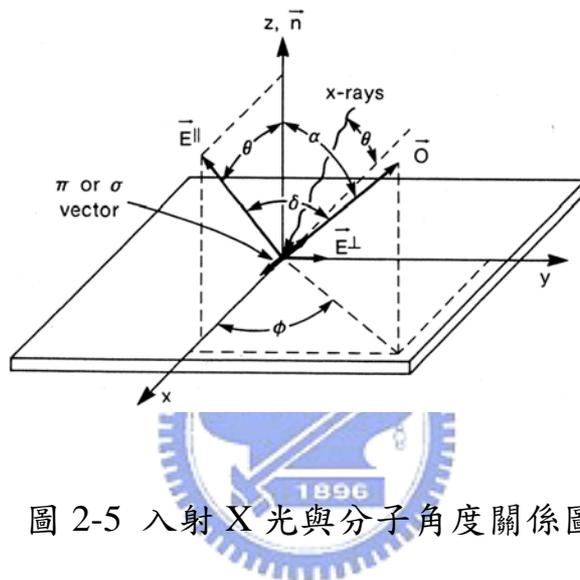


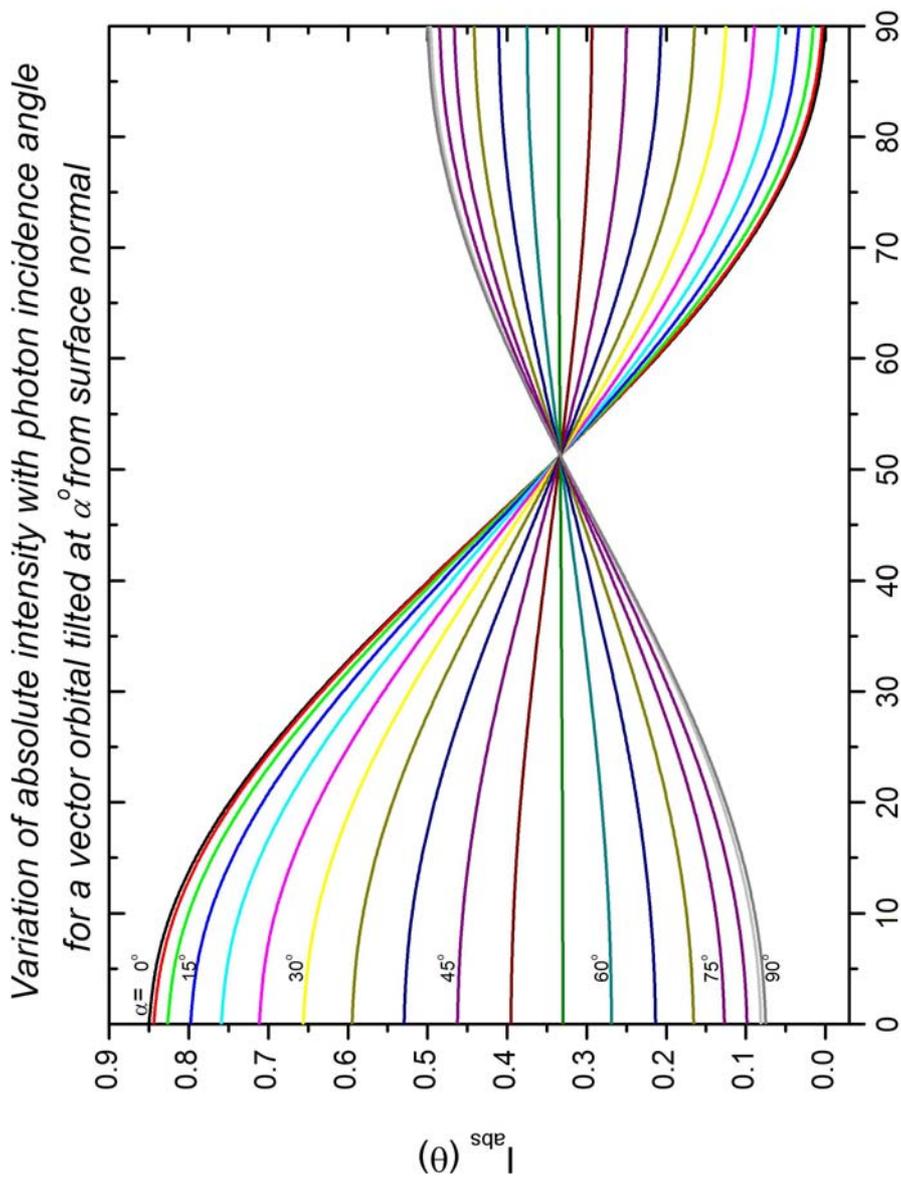
圖 2-5 入射 X 光與分子角度關係圖

圖 2-5 中 X 光入射角為 θ ，因此與入射光方向垂直的入射電場方向 (E^{\parallel})，與樣品表面法向量(n)的夾角同樣也是 θ ；分子排列向量(O)與樣品表面法向量夾角為 α 。基材的方位角(azimuthal)角度為 ϕ ，在本實驗中由於基材具有三重對稱(threefold)以上的對稱性， $\cos^2\phi$ 被平均至 $1/2$ ，使得樣品分子軌域與 X 光電場的共振強度關係式簡化成：

$$\begin{aligned}
 I_{V''} &= \cos^2\theta \cos^2\alpha + 1/2 (\sin^2\theta \sin^2\alpha) \\
 &= 1/3 [1 + 1/2 (3\cos^2\theta - 1) (3\cos^2\alpha - 1)] \quad (2-6)
 \end{aligned}$$

當 $\alpha=54.7^\circ$ (magic angle)時 $3\cos^2\alpha-1=0$ ，此時不論如何改變 θ 角，皆不對會軌域與電場的共振強度造成變化。而我們 24A 寬頻光束線的 X 光極化率為 86%(入射光電場有 86%為 E^{\parallel} ，14%為 E^{\perp})，如果以 85%對上式作圖可得圖 2-6，下文中將採用來對照各吸收峰強度，用來算出分子傾角 α 。本研究主要是利用上述原理來分析吸附分子於表面上的吸附結構。由於同步輻射光源所產生的 X 光主要為線偏振(linearly polarized)，而且偏振向量平行於水平面，因此只需要沿水平面方向轉動樣品，即可變化 X 光電場向量(E^{\parallel})與分子軌域向量(\vec{O})的夾角(δ ，上述原理為將其拆解為 θ 和 α 來分別分析)。最後利用樣品轉動的角度與光譜上吸收峰的強弱變化關係，則判斷出吸附分子與表面之夾角角度。





All the curves converge at $\theta=51.2^\circ$ instead of 54.7° because of nonunity of pol. Vector-like orbital, azimuthal average (3 fold substrate symmetry) and $p=0.85$

圖 2-6 X 光入射角與分子傾角的強度關係圖¹³

2.7 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)原理¹⁴⁻¹⁵

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)是由 Binnig、Quate 及 Gerber 於 1986 年所發明，具有原子級解析能力，可以應用於多種材料表面的檢測，並能在真空、氣相或液相環境中操作，屬於掃描探針顯微術(scanning probe microscopy, SPM)的一種，藉由壓電平台水平方向的移動，附在懸臂樑(cantilever)前端之微小探針，在樣品表面來回掃描，以獲得樣品之表面形態(topography)，但其偵測探針與樣品表面之交互作用則與 STM 所使用之穿隧電流(tunneling current)不同，可以為原子力、磁力、靜電力、摩擦力等，統稱為掃描作用力顯微鏡(scanning force microscopes, SFM)。

原子力顯微鏡之原理(如圖 2-7)為使用一具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，將探針在樣品表面做左右前後掃描，當探針尖接近樣品表面時，探針與樣品表面之場作用力改變，造成懸臂彈簧片之微小偏曲，使探針沿著 Z 軸做垂直方向之移動，藉由光束偏折法(optical deflection measurement method)、穿隧電流法(tunneling current method)、電容法(capacitance measurement method)或光干涉法(optical interference method)可計算出彈簧片之改變量(圖 2-7 中，為偵測雷射光點的偏移，推算出探針的改變量)，並利用回饋電路微調探針垂直高度，使探針與樣品之間的交互作用力於掃描過程中維持固定，此時記錄掃描面上各點之垂直微調距離 $z(x,y)$ ，即可得樣品之表面圖像，用以推導樣品的表面特性。

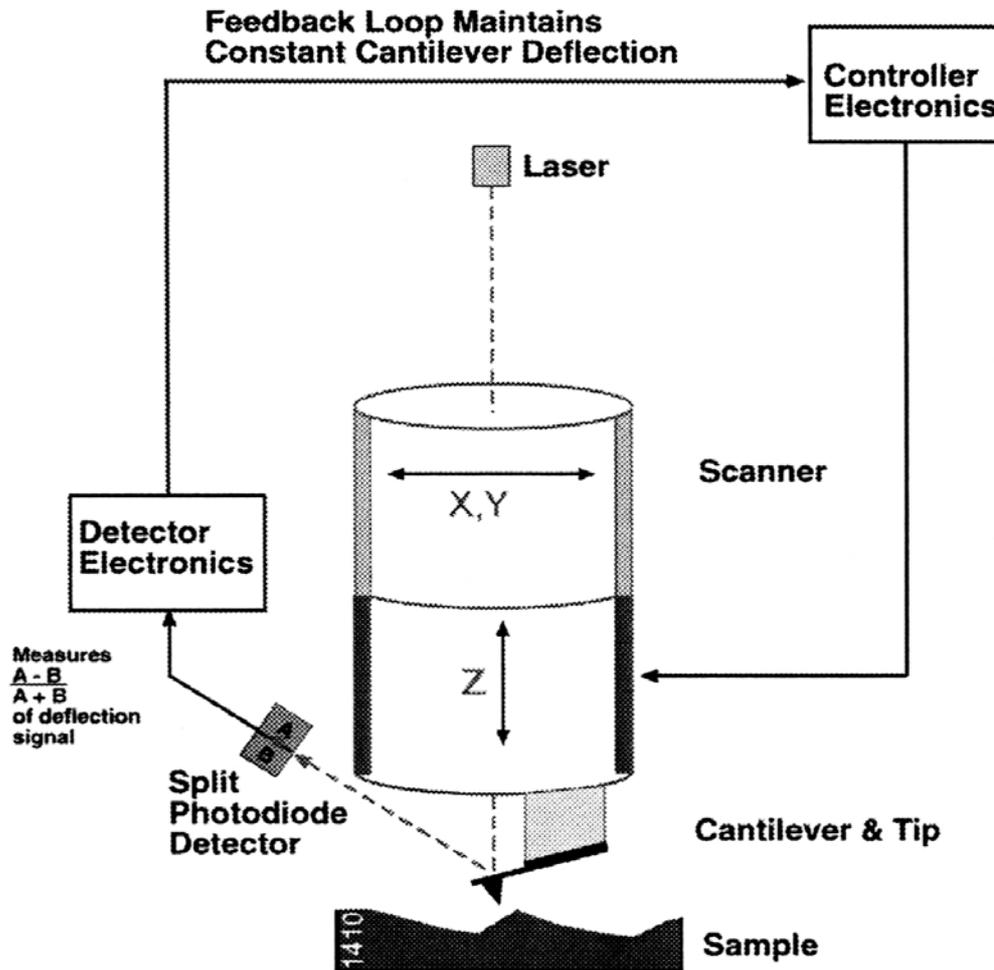


圖 2-7 原子力顯微鏡之原理示意圖¹⁵

原子力顯微鏡的操作模式可以分為以下三種：

- (1) 接觸式(contact mode)：這是最早被發展出來的偵測模式，在此操作模式下，探針一直與樣品間接觸，其作用力由原子間之排斥力(repulsive force)產生，由於排斥力對於距離非常敏感，故接觸式 AFM 的解析度較高。然而在空氣中樣品表面易存在一層水氣薄膜，使探針和樣品間因毛細現象(capillary effect)而產生很強之黏滯力，若欲得到原子大小的解析度則必需於真空下進行實驗。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間之作用力不大，約為 10^{-6} N 至 10^{-10} N，但因其接觸面積亦很小，故對樣品所產生之壓力將有可能損壞樣品。

(2) 非接觸式(non-contact mode)：為了解決接觸式量測可能損壞樣品之缺點，因此發展出非接觸式之量測模式，其原理為固定探針之高度，使其距離材料表面約數 nm，並以陶瓷振盪片高頻振動探針，藉由探針與樣品間的凡得瓦力(van der Waals force)變化，所引發之回饋信號偵測表面。當探針接近材料表面時，凡得瓦力增加，使得探針之振幅縮小，相位移亦隨之改變，經計算後可得樣品表面，卻因此使探針遠離樣品表面，減少其間之相互作用力而降低精準度。

(3) 輕敲式(tapping mode)：其操作原理介於接觸式和非接觸式之間，其探針仍以高頻振動，並增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，因為表面之高低不同而有著不同的振幅，再藉由類似非接觸式之回饋控制方式取得高度影像。因為探針定時的接觸樣品表面，其解析度較非接觸式大幅的提高，然而對於較硬的樣品其針尖可能會損壞，並可能會破壞較軟的樣品。

本實驗使用為 Digital Instruments 公司 E 系列的原子力顯微鏡，模式為接觸式且壓電陶瓷掃描器型號為 AS-12V('E')，scan size = 10 μm \times 10 μm 。

2.8 掃描穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)原理¹⁵⁻¹⁶

在介紹 STM 的操作原理之前，必須先介紹何為「穿隧效應」(tunneling effect)。所謂的「穿隧效應」就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙，這在古典力學中，這是不可能發生的，不過以量子物理的觀點來看，卻有此可能性；穿隧的機率與距離有關，距離愈近，穿隧的機率愈大。在金屬探針與導體樣品表面間加一偏壓，並使之相隔距離為數個原子大小範圍時，即可造成穿隧電流的產生，而電子穿隧的機率是和發生穿隧效應兩端

的間距成指數反比的關係，如以下公式所示：

$$I_t = V \cdot e^{-Cd} \quad (2-7)$$

其中 I_t 為穿隧電流強度， V 為加於探針與表面之間的偏壓差， C 為一常數，而 d 為探針上最尖端處的原子與樣品表面原子間的距離。由上式可知，探針與表面之間距離的些微改變，即可造成穿隧電流有顯著的變化，所以於量測上具有相當高的解析度。

在掃描穿隧顯微鏡中，樣品被安置在裝置有壓電材料的平台上，透過電壓對壓電材料的控制，可使樣品在三度空間中作小範圍的移動。量測時，先將探針慢慢接近樣品表面，隨著探針與表面之間距離的縮小，所產生的穿隧電流呈指數增加。當穿隧電流達預定值大小時，壓電平台則開始 XY 水平方向的移動，使探針進行影像掃描。在影像的取得有兩種方法，分別為等電流取像(constant current imaging)與等高度取像(constant height imaging)。本實驗中是使用等電流取像法，即以設定的穿隧電流作為回饋訊號。由於探針與樣品表面的間距和穿隧電流有十分靈敏的關係，所以設定穿隧電流值即鎖定探針和樣品表面之間距。當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度，以保持探針與表面的距離，此時可由回饋電路控制壓電平台於 Z 方向的移動，使兩者間的距離為一恆定值。因此，以平台的高度變化來呈像，就反映出樣品表面的形貌。該法的好處是可容忍較大的表面高低變化；缺點是由於必須以回饋信號來調制，掃描速度較慢，容易受低頻雜訊的干擾。由於 STM 量測的是樣品表面與探針之間的穿隧電流，所以樣品必須為導體，對於不導電的材料，STM 無法進行量測，此為 STM 較美中不足之處。

第三章 實驗步驟與數據處理

3.1 RCA-clean Si(111)

單晶片在切割後，需先經過 RCA(Radio Corporation of America)清洗後才能繼續進行反應。RCA 清洗的目的如下：

1. 洗去單晶片表面的污染物(含有機物及無機物)。
2. 藉由重複數次的"蝕去氧化層"和"形成二氧化矽層"步驟，除了確保單晶片表面的平整度；還可以控制單晶片表面二氧化矽層厚度，使之後氫進行化反應的條件易於控制。

RCA 清洗有很多種方法，我們在採用同步輻射中心皮敦文博士建議之方式¹⁷，並在其實驗室進行 RCA 清洗。首先用鐵氟龍製樣品架將 20 片大小約為 7 mm × 12 mm 的單晶片垂直放置，之後步驟除了用玻璃槽承裝去離子水外，其餘步驟皆使用鐵氟龍燒杯承裝溶液，每次使用的溶液量大約為 100 ml。清洗的步驟如下：

1. a. 以去離子水沖洗 10 分鐘。
b. 泡在甲醇中超音波震盪 5 分鐘，此步驟做兩次。
c. 泡在沸騰的三氯乙烯中 15 分鐘。
d. 泡在甲醇中超音波震盪 5 分鐘，此步驟做兩次。
e. 以去離子水沖洗 10 分鐘。
2. a. 泡在沸騰的硝酸(約 130°C)10 分鐘，用來形成二氧化矽層。
b. 浸泡在 2.5% 的氫氟酸中 14 秒，用來蝕去二氧化矽層。
c. 以去離子水沖洗。

- d.第二段步驟再重複三次。
3. a.泡在煮沸的 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3)混和溶液(約 90°C)中 10 分鐘，用來形成一層薄二氧化矽層(先將 $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ 混和溶液加熱至沸騰，單晶片放入前再將 H_2O_2 加入)。
- b.浸泡在 2.5%的氫氟酸中 14 秒，用來蝕去二氧化矽層。
- c.以去離子水沖洗。
4. a.泡在煮沸的 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (3:1:1)混和溶液(約 90°C)中 10 分鐘，用來形成一層薄氧化層(先將 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ 混和溶液加熱至沸騰，單晶片放入前再將 H_2O_2 加入)。
- b.浸泡在 2.5%的氫氟酸中 14 秒，用來蝕去二氧化矽層。
- c.以去離子水沖洗。
- d.用氮氣將清洗過後的矽單晶片吹乾。



3.2 矽表面的氫化反應

先將 40%的氟化銨溶液(鐵氟龍試槽，容積 5 ml)通氮氣十分鐘以去除溶氧，之後將氮氣管移至液面上，繼續通氮氣以保持氟化銨溶液在無氧環境下¹⁸，並避免溶液擾動。將經 RCA 處理過的矽單晶片垂直置入氟化銨溶液中浸泡 7 分鐘，用來將矽單晶片表面的二氧化矽蝕去，製成氫化矽表面。

在用 XPS 量測氫化矽表面的過程中，我們發現在我們的環境下，氫化矽表面無法像文獻中所描述的可以在大氣底下置放數分鐘仍維持其性質，這很可能是因為環境中大氣成分的差異所造成，在我們的環境下，如果沒有在將單晶片從氟化銨溶液移出後的數秒內送入樣品傳送腔內抽真空的話，表面將會有二氧化矽生成($E_b = 102 \text{ eV}$)。由於氫化矽表面為疏水性，慢

慢從溶液中取出可使表面沒有殘餘水珠，因此不必再特地以氮氣將樣品吹乾，直接放上樣品平台(sample holder)夾緊即可。

3.3 以 Grignard 試劑進行有機分子官能化^{1,19}

因為 Grignard 試劑反應性很高，會與水和氧氣產生反應而分解掉，在實驗步驟中應盡量縮短 Grignard 試劑暴露在空氣中的時間。我們先將圓底燒瓶架設好(如圖 3-1)，通以氮氣數分鐘，維持整個玻璃系統中為無氧的環境，然後用雙頭針將 Grignard 試劑從預留的閥孔中注入。接著將製備完成的氯化矽單晶片迅速丟入(同上，從氟化銨溶液取出後不經任何處理)裝好 Grignard 試劑的圓底燒瓶內，再將圓底燒瓶緩緩降入事先加熱到 90~100°C 的油浴中，持續加熱約 20 個小時。





圖 3-1 實驗架設圖

完成加熱之後再依序以丙酮、去離子水及甲醇沖洗樣品，重複兩次。因為製成的樣品表面有比氫化矽表面更強的疏水性，因此在將樣品放上樣品平台上夾緊之前，稍微以去離子水沖洗，

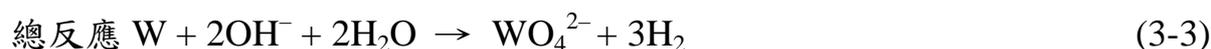
3.4 STM

3.4.1 探針的製作

STM 的探針常用鎢或鉑銱合金為材料。鉑銱合金的探針可用機械處理的方式製造，取一段適當長度且乾淨的鉑銱合金金屬線，用斜口鉗斜角大約 15° 剪出尖銳的探針，之後再用 DI water 與丙酮沖洗，最後用氮氣吹乾。

此製造方式相當簡便，但缺點是無法有效的控制探針的尖銳度。理想的探針應為圓錐狀，尖銳度不夠或是形狀不好的探針會造成多重影像(multiple image)的產生。而鉑鈱合金探針的電化學蝕刻法所需要的電解液毒性高，所以本實驗室沒有採用。鎢線探針也可以用相同的方法製造，不過因為鎢的硬度大，所以並不易處理。相較起來，使用電化學蝕刻法來製造鎢探針可以獲得較好的成效。金屬板上有一直徑為 5 mm 的洞。製作探針時，先在不鏽鋼板上滴上數滴 2M 的氫氧化鈉溶液，並使其在洞上形成一液膜。以經 1M NaOH 溶液沖洗過的鎢絲線穿過洞中的液膜大約 12 mm，分別以鎢絲線為陽極，金屬板為陰極，以 5~10V 的直流電壓來進行反應。於蝕刻過程中，液膜會因為劇烈反應而不斷產生氣泡，隨著反應時間的增加，氣泡的產生會漸漸減少，此時應該暫停電壓的提供，補充數滴電解質之後，再開始進行反應，以維持其反應速率，並避免液膜的破裂。浸泡於液膜中的鎢絲部分會因為蝕刻作用而變細，漸漸無法承受液膜下鎢絲的重量而於該處斷裂，掉落下來的鎢絲上端即可作為探針。由於剛製作完成的探針上可能會有氫氧化鈉等化合物的殘餘，所以需要以 DI water 與丙酮沖洗後，再用氮氣吹乾，才能拿來使用。

下列為鎢絲線的電化學蝕刻法的反應式：



3.4.2 STM 掃描

初步掃描石墨片的目的是為了確定探針與儀器狀況正常，以便之後可以迅速將待測樣品切換至矽單晶片。把製作好的探針置於探針插管(tip

holder)中，垂直貼近固定在樣品平台的石墨片。把 STM 封於透明壓克力箱中並且通以氮氣，使箱內溼度降至 15% 以下，避免水氣在樣品表面形成水膜，在量測介面與探針之間形成一個電化學系統；再把壓克力箱置於彈簧懸吊平台上，以除去震動對影像掃描所造成的干擾。完成上述步驟後，即可開始 STM 的影像掃描。

更換待測樣品時，先以程式控制將碳針提離石墨片表面，之後將 STM 連同壓克力箱由懸吊平台上取下；樣品製備完成後迅速放上 STM 的樣品平台上夾緊，之後迅速打開壓克力箱取下碳針座，將之前的石墨片從 STM 掃描平台上取下，換上樣品之後，調整探針接近樣品表面，然後重新蓋上壓克力箱，放上懸吊平台。更換樣品時盡量減少壓克力箱打開的時間，可以確保更換樣品後可以迅速達到低溼度的環境，如此一來樣品受到環境因素的影響也可以降到最低。



3.5 超高真空

3.5.1 超高真空的準備

在確定腔體上的各項儀器裝置均銜接無誤之後，使用機械幫浦初抽，直到腔體壓力從一大氣壓降至 10^{-3} Torr 左右，再續以渦輪分子幫浦加入抽氣，壓力可迅速降至 10^{-6} Torr 左右。為了避免裝置銜接失誤而造成氣體滲漏，導致無法達到超高真空，因此使用氮氣來進行測漏。由於氮氣在大氣中濃度很低(5 ppm)且分子量小擴散速率大，易通過細小孔洞，是極好的測漏用氣體。確定腔體無漏之後，開始將腔體加熱烘烤(bake out)。其目的在於提高腔體內壁吸附氣體的熱脫附速率。當腔體曝露在大氣壓時，腔體內壁會吸附水氣與其他氣體，在壓力降低時這些吸附氣體會緩慢釋氣(outgassing)，使得壓力無法達到超高真空，因此需要加熱腔體以便幫助氣

體脫附。經過 24 小時大約 110 °C 的烘烤，壓力可降至 10^{-8} Torr 左右。停止烘烤後，使腔體降至室溫，降溫過程中並同時把進行各儀器燈絲(filament)稍微加熱，做除氣(degassing)的動作，並且以離子幫浦進行抽氣，並使用鈦昇華幫浦為輔助，最後壓力則可降至 2×10^{-10} Torr 左右。

3.5.2 真空系統之樣品傳送過程

將樣品平台放至在樣品輸送套件上，然後放置於輸送腔體內，當其輸送腔體之壓力降至 10^{-6} Torr 時，利用液態氮灌入輸送腔體之冷卻管內，可使得其輸送腔體之壓力迅速降至 10^{-8} Torr 左右。此時打開聯繫輸送腔體和真空腔體之間的閥門，並且迅速的將其樣品平台送至真空腔體內之樣品操作平台上，放置好後迅速關閥，使得真空腔體內之壓力能夠快速降至 3×10^{-9} Torr 左右，此時將可進行 XPS、NEXAFS 與其他 UHV 表面分析方法的測量。



3.6 NEXAFS 實驗方法 ^{13,20-21}

關於近緣X光吸收細微結構光譜的量測，圖3-2為實驗裝置示意圖，實驗中分別量測X光穿過銅、金網(mesh或grid)後所產生的光電流(I_{0_Cu} 、 I_{0_Au})、光照射於樣品表面上所產生的光電流(I_s)，以及一電子偵測器(構造如圖3-3)接收到的電子訊號；以上四種資訊我們皆將其轉換成TTL訊號，再傳輸到計數器(counter)由電腦讀取，因此光譜中Y軸的單位皆為counts。這些資訊再經處理之後，才可獲得總電子產率(total electron yield，簡稱TEY)以及部份電子產率(partial electron yield，簡稱PEY)的光譜圖。

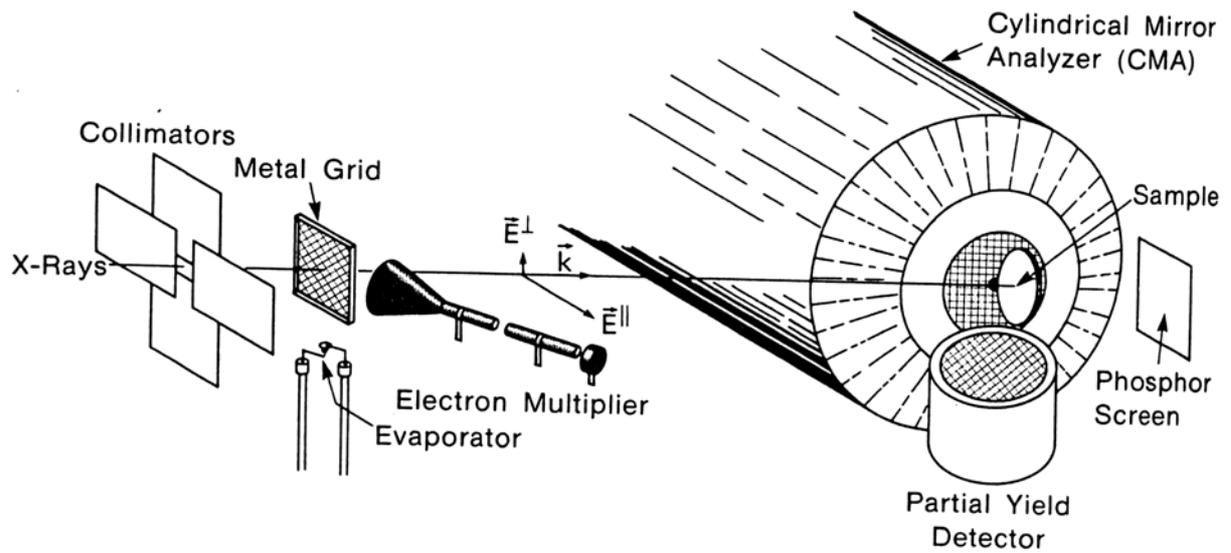


圖3-2 NEXAFS實驗裝置示意圖¹³

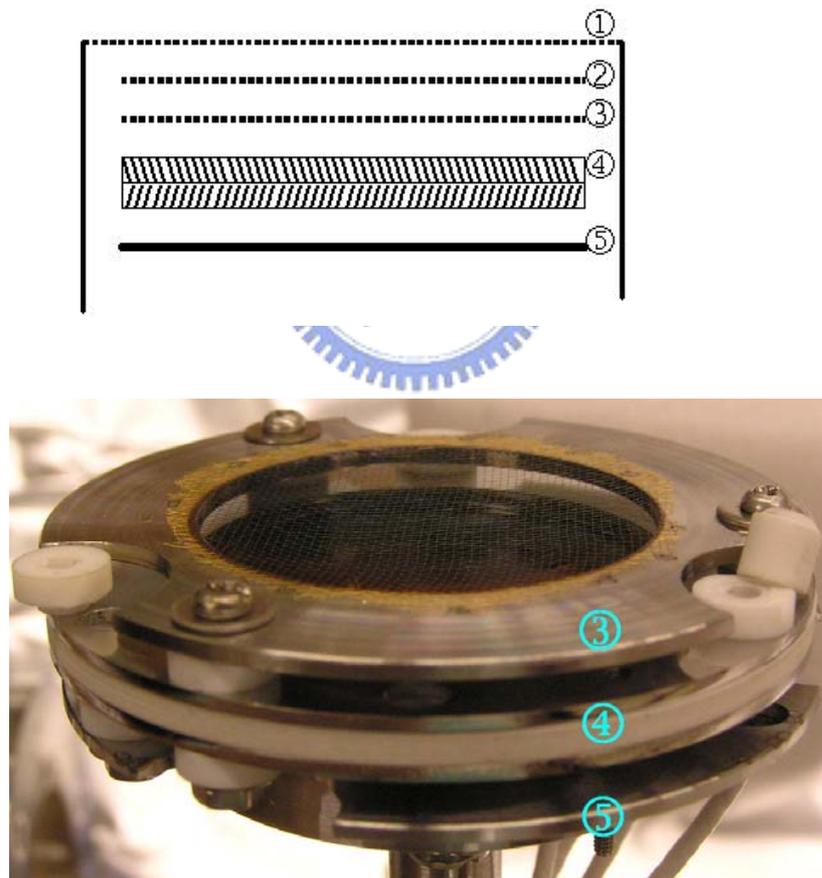


圖 3-3 MCP(micro-channel plate)構造示意圖與部分拆解照片

①接地金屬罩與金網，用來避免內部高電壓形成電場外漏的干擾，影響真空腔內樣品周圍的電場分佈。

- ② 第一片金網，加上正偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的正離子進入 MCP。
- ③ 第二片金網，加上負偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的電子進入 MCP。
- ④ 為兩片微通道面板相疊而成，其中每片 MCP 有效區域的直徑為 25 mm，厚度為 0.6 mm，每平方公分約有 2×10^5 個微通道，而每個微通道的直徑為 10 μm ，並且以一 12 度的斜角排列。利用一台高壓電源供應器以分壓的方式於 MCP 的前端與後端之間提供一電壓差，使電子能夠加速通過 MCP 並放大電子訊號。MCP 中微通道的作用相當於電子倍增管(electron multiplier)，當一電子進入微通道中並且撞擊塗附有特殊材質的管壁時，則會造成數個電子的逸出，因此當一電子通過兩片 MCP 後，會產生大量的電子。
- ⑤ 收集器，為一金屬板，加上比 MCP 後端更高的正偏壓，使離開 MCP 後端的電子繼續往收集器移動。電子碰撞到收集器會形成電流脈衝，將訊號從高電壓的偏壓中濾出，再經過前置放大器(pre-amplifier)放大後，最後轉成 TTL 方式的電壓脈衝將訊號傳輸至計數器(counter)。計數器經由訊號的累計即可得知單位 X 光能量下所獲得的訊號強度，訊號累計時間(dwelling time)越長，訊號越穩定，訊噪比(S/N ratio)可以獲得提升；然而，掃描時間也將隨之增長，儲存環電流隨著時間的衰減與變動也將對光譜有更大的影響；另外，如果樣品長時間暴露在高強度的同步輻射光下，也有可能對樣品造成輻射傷害(radiation damage)。因此，訊號累計時間的取捨，必須視情況而定，在儲存環電流不穩定時，應該適時增加；而同一樣品的角解析光譜，須在同一訊號累計時間下討論，如此才方便以簡單的數學運算將相關的變數做抵消。

MCP 接收到的電子，除了受 X 光激發，具有動能為入射光能量減去束縛能的光激發電子外，就是各種形式的歐傑電子，圖 3-4 為主要三種歐傑電子的示意圖：

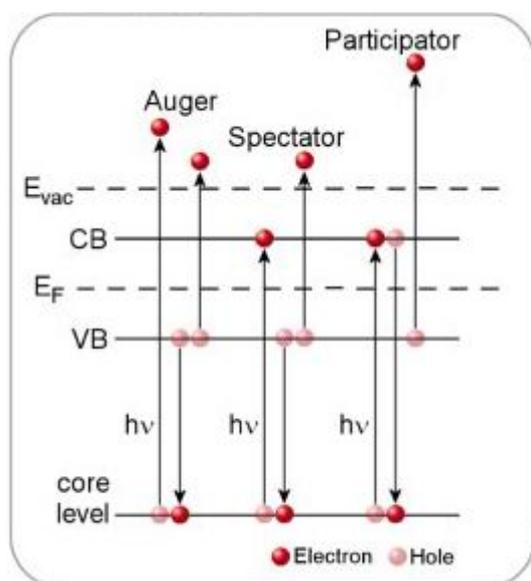


圖 3-4 歐傑電子的示意圖²²

最左邊的歐傑電子，是內核層電子受到光激發而留下內核層的電洞，再由價帶(valence band)或其他位於較高能帶的電子經由電子緩解效應來填補電洞，而這緩解所釋放出來的能量有兩種形式，第一種形式是在發生緩解的該能帶中，有另外一個電子隨著電子的緩解，帶著緩解過程所釋放的能量而被激發，這個被激發的電子被稱做為歐傑電子；另外一種則是緩解的能量以螢光的形式被釋放出來。這兩種電子緩解效應的形式是互相競爭的，也可以同時存在，而隨著原子序的增加，螢光的量子產率會增加，而歐傑電子的量子產率則會減少。

圖右邊兩種歐傑電子，是由於入射光能量剛好等於內核層軌域與較高能量的未填滿軌域(圖中所示為價帶與傳導帶(conduction band))的能量差，使得內核層的電子吸收入射光能量而躍遷至較高能量的未填滿軌域，而在內核層軌域留下電洞。其中，最右邊的歐傑電子是吸收了被激發電子自行緩解所放出的能量，而被激發出來，相當於光直接激發價帶電子。

由於 X 光照射樣品表面所產生的樣品電流與 X 光吸收係數成正比，所以可利用樣品電流得到樣品對於不同 X 光能量的吸收關係，即為總電子產率。由於同步輻射光的強度會隨著儲存環電流的大小改變，所以需要以金

網電流作校正。可由下列公式計算得到總電子產率：

$$I_{TEY} = I_S / I_{0_Au} \quad (3-4)$$

總電子產率所得到的大範圍的 X 光能量吸收圖譜，此時所得到的訊號不只是來自於樣品中特定元素，還包括基材或是不純物等其他元素的貢獻，因此樣品訊號會由於大量的背景訊號而變的不顯著，很難觀測出圖譜間的變化。為了解決此問題，可以改用部份電子產率來進行圖譜的量測。部份電子產率是利用電子偵測器接收來自樣品表面的歐傑電子，由於電子偵測器內有提供正、負偏壓的金屬薄網，可以阻擋正離子以及低動能的電子進入電子偵測器中，所以只要把偏壓控制於適當的範圍，即可避免多餘的背景訊號(低動能電子)的引進(圖 3-5 與圖 3-6 有進一步的說明)。由電子偵測器所獲得的資料仍然需要經過金網電流的校正，以除去時間對同步輻射光強度的影響。由下列公式計算可得到部份電子產率：

$$S_{PEY} = S_{MCP} / I_{0_Au} \quad (3-5)$$

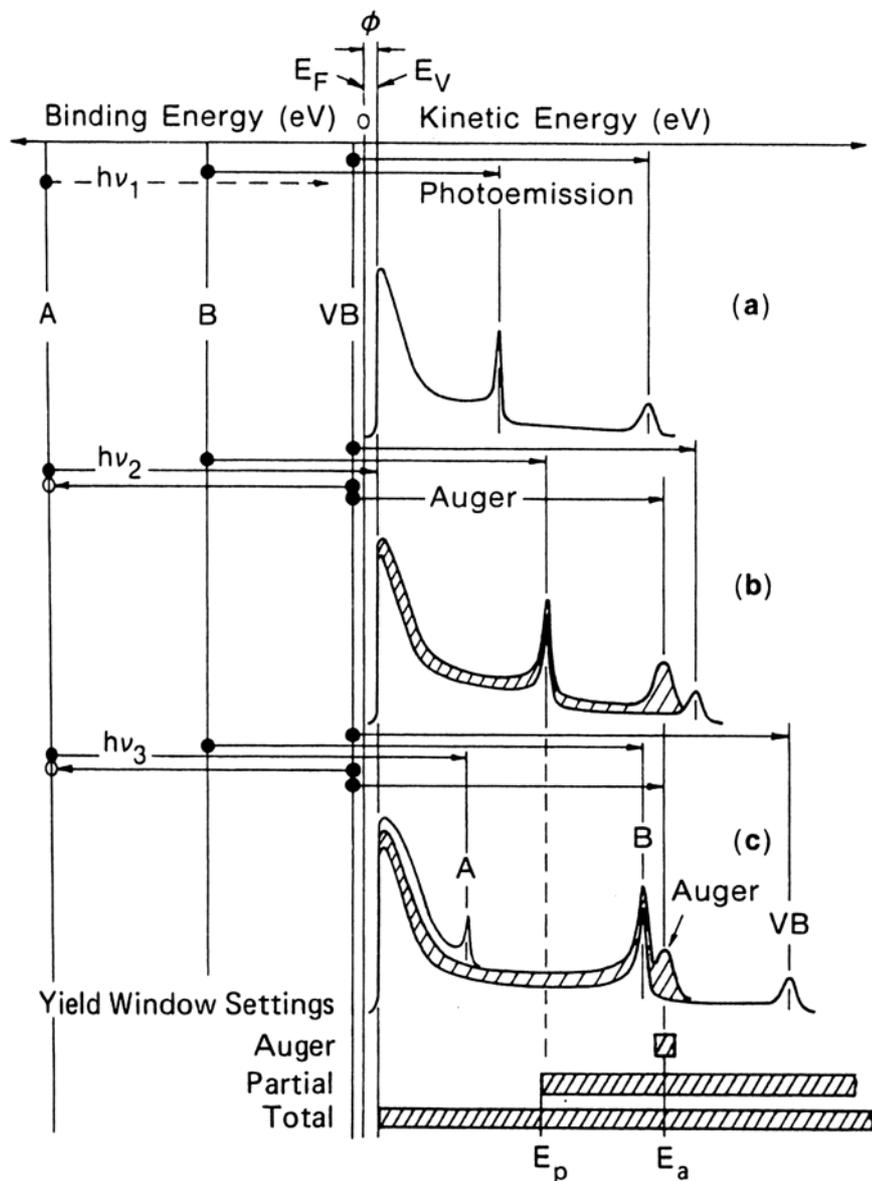


圖 3-5 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較¹³。不同能量的入射光的光激發能譜，(a)圖入射光能量 $h\nu_1$ 不足以激發內核層 A 電子；圖(b)為內核層 A 電子吸收入射光能量 $h\nu_2$ 而產生歐傑電子；圖(c)內核層 A 電子受到入射光能量 $h\nu_3$ 激發，產生光激發電子，而遺留的電洞也造成歐傑電子的生成。圖下部分為各種電子產率所偵測的電子，在光電子激發能譜上所代表的區段，其中總電子產率的接收並沒有對電子動能做區分，部分電子產率則可以濾除低動能的電子訊號，而歐傑電子產率則可以率除低動能與高動能的電子訊號。通常低動能的電子訊號來自深層基材，由於經過許多碰撞而減損其動能；而高動能的電子動能則可能來自於二級

光(second-order light，能量為選定能量的兩倍，而光強度約降為六分之一)或更其他高級光(higher order light)的干擾。

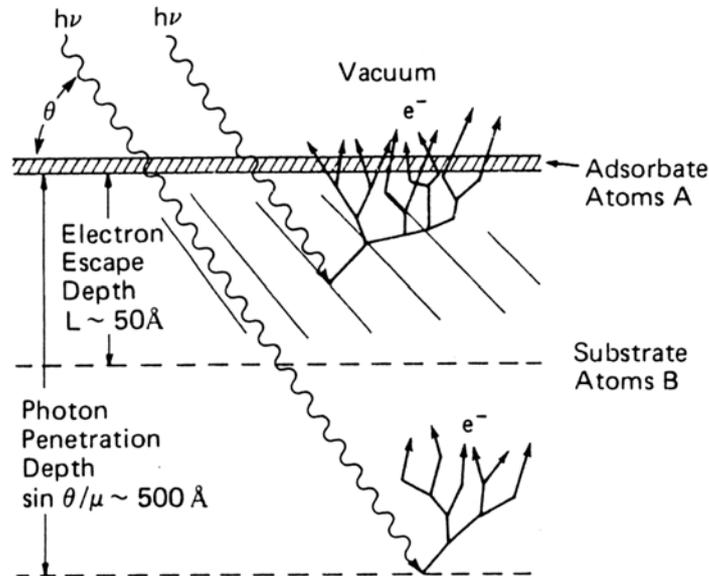


圖 3-6 來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動能的電子背景訊號¹³

3.7 XPS 數據處理

由於儲存環的電子束強度會隨時間而減弱，同步輻射光強度也會因此而遞減，所以 XPS 能譜資料必須經過歸一化(normalization)處理，以除去光強度隨時間變化的影響。技術上，可由實驗時 X 光穿透過置於樣品前的金網所產生的光電流變化，得到 X 光強度相對於時間的改變量。關於 XPS 譜圖能量的校正，所有的光電子能譜圖皆以基材 $\text{Si } 2p_{3/2} = 99.3 \text{ eV}$ 作為 X 光能量校正的基準。之後再經過歸一化處理，最後利用 Unifit2002 進行能譜波峰的配湊(fitting)分析。首先以一次斜線作為背景值，接著輸入單峰(singlet peak)或雙峰(doublet peak)的數目，以及各項參數之後，利用程式反覆地進行運算，最後即可得到圖譜配湊結果。關於參數的設定， $\text{Si } 2p_{1/2}$ 與 $2p_{3/2}$ 譜

線強度比為 1：2，所以設定兩波峰強度比例參數時則定為 1：2。根據資料²³⁻²⁴所提供 spin-orbit splitting 的數據，Si $2p_{1/2}$ 與 $2p_{3/2}$ 譜線束縛能能量差值定為 0.6 eV。一般 XPS 能譜中能量差與元素的自旋分裂值 (spin-orbit splitting) 有關，與化合物之鍵結狀態無關。經過程式運算之後，再根據運算出的配湊波形結果來改變參數。其中高斯分布考慮的是來自於光源及儀器解析度誤差所造成的波形特性的變化，而勞倫茲分布考慮的是光電子本身生命期(life time)所造成的自然線寬。

3.8 NEXAFS 數據處理^{13.20-21,25-31}

在碳 K-edge 的 NEXAFS 實驗中，掃描範圍是 270~340 eV，依據細微結構的分布，不同的掃描區段可分別設定不同的掃描速率，以節省實驗時間，我們掃描的設定如下：

能量範圍(eV)	掃描密度(eV/step)
270 ~ 282	0.5
282.1 ~ 295	0.1
295.2 ~ 322.2	0.2
322.5 ~ 340.5	0.5

每個樣品在每個角度取四組訊號，分別是金網電流、樣品電流、MCP 訊號與銅網電流，(其中銅網電流是在金網電流無法使用時，用作粗略校正入射光能量用)。由於儲存環電子束位置會有細微的變化，造成分光後的入射光能量有所變化，因此，我們需要先校正入射光能量；將 HOPG 的樣品電流中，285 eV 附近 $1s \rightarrow \pi^*$ 的特徵譜線確實對準在 285.38 eV(圖 3-7(a))之後，再將每一個光譜的金網電流對齊 HOPG 的金網電流(圖 3-7 (b))，便可將所有光譜的能量校正至正確位置。接下來將樣品電流除以金網電流，便得到原始 TEY 訊號(I_{TEY})；而將 MCP 訊號除以金網電流，則得到原始 PEY

訊號(S_{PEY})。

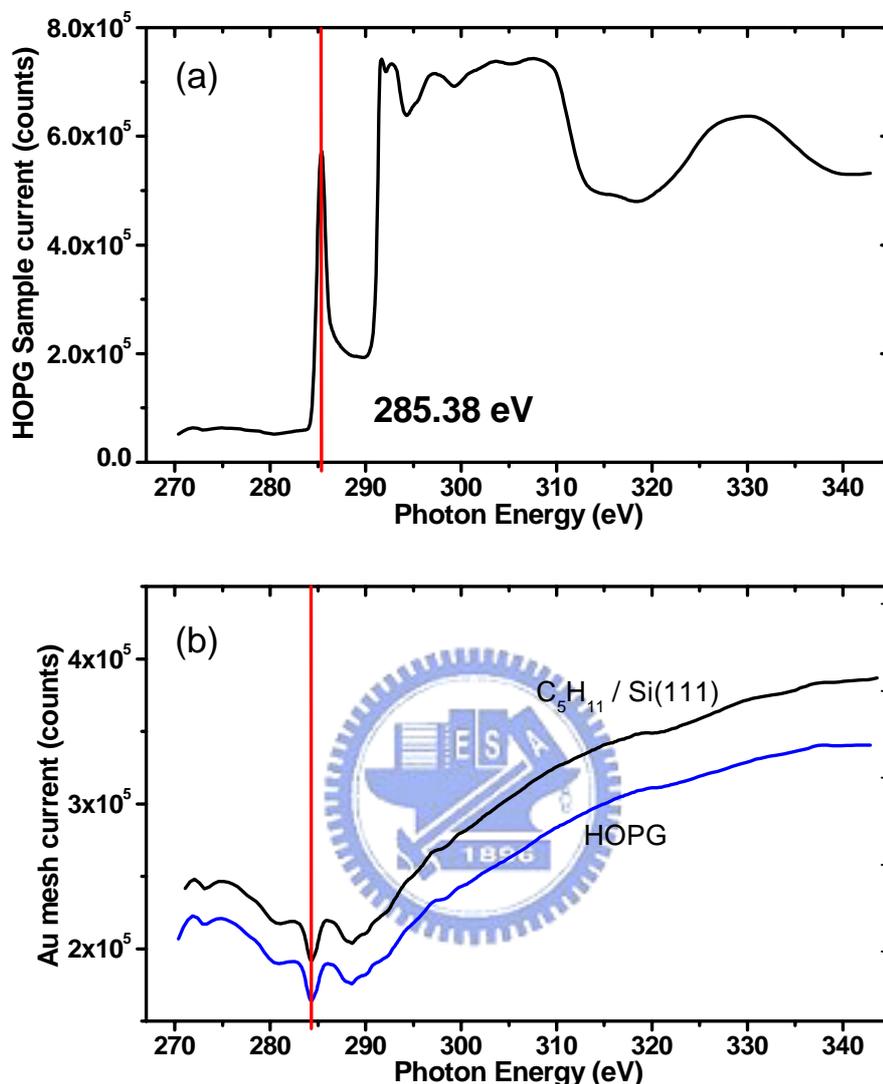


圖 3-7 以 HOPG $1s \rightarrow \pi^*$ X 光吸收峰來校正每張光譜的入射光能量

要獲得碳的 K -edge 訊號，必須先扣除基材的背景訊號，我們先掃描一組含有各個角度的乾淨 Si(111)光譜(以 Ar 離子濺射(sputter)再高溫回火 (anneal)除去絕大多數的碳)，再將我們所取得的樣品 I_0 歸一化的 I_{TEY}^{sam} (或 S_{PEY}^{sam}) 光譜除以乾淨基材的 I_0 歸一化的 I_{TEY}^{subs} (或 S_{PEY}^{subs}) 光譜，即可扣除基材的背景訊號。處理流程可表達為下式：

$$TEY = \frac{I_{TEY}^{sam}}{I_{TEY}^{subs}} = \frac{I_S^{sam} / I_{0_Au}^{sam}}{I_S^{subs} / I_{0_Au}^{subs}} \quad (3-6)$$

式中上標 *sam* 代表 sample，*subs* 代表 substrate。相對應的 PEY 光譜處理方式：

$$PEY = \frac{S_{PEY}^{sam}}{S_{PEY}^{subs}} = \frac{S_{MCP}^{sam} / I_{0_Au}^{sam}}{S_{MCP}^{subs} / I_{0_Au}^{subs}} \quad (3-7)$$



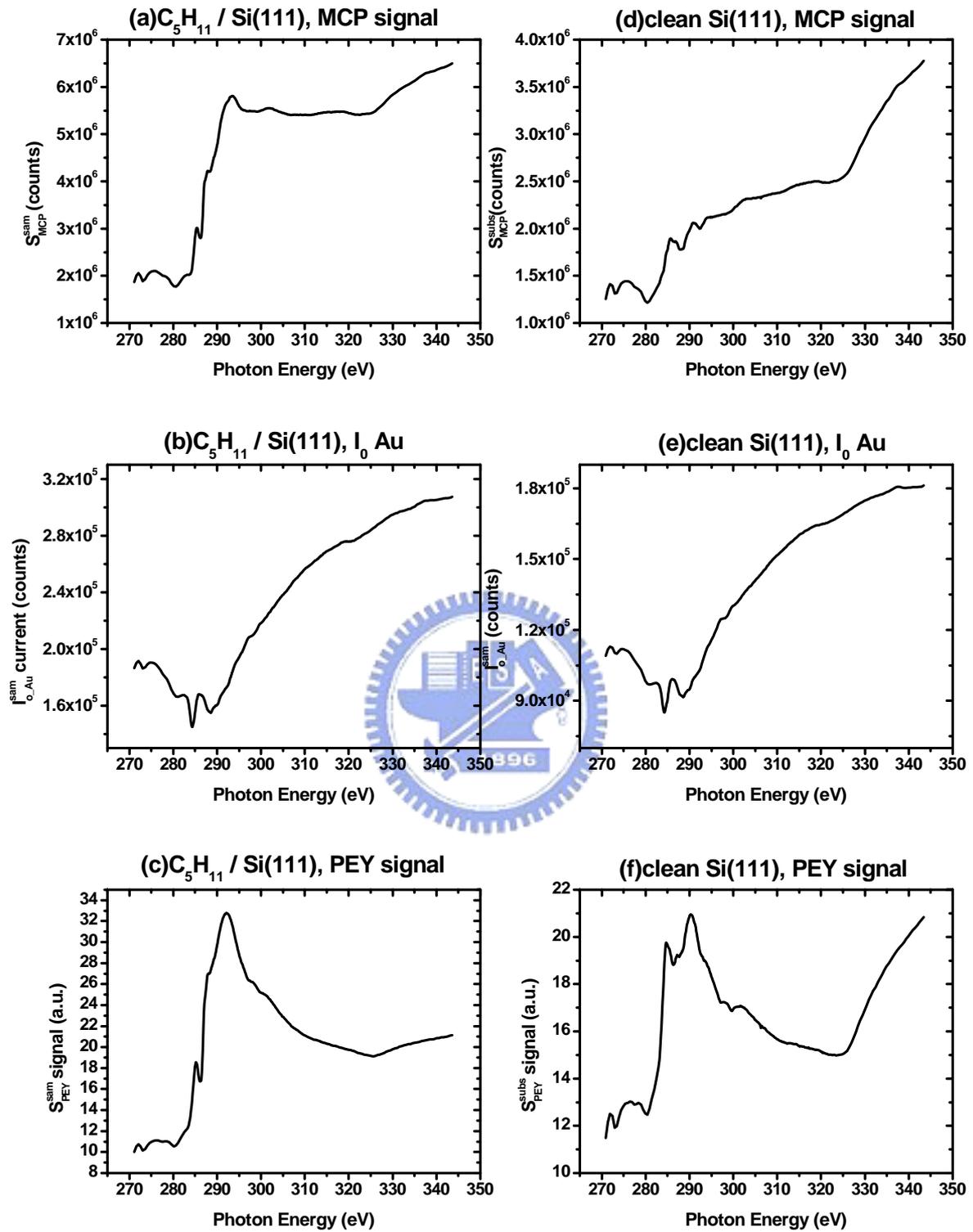


圖 3-8 PEY 光譜處理步驟

圖 3-8 為取得 $C_5H_{11}-Si(111)$ 樣品 PEY 光譜的步驟，先將樣品的 MCP 訊號 S_{MCP}^{sam} (圖 3-8(a)) 除以該次掃描的金網電流 (圖 3-8(b))，得到樣品的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{sam} 光譜 (圖 3-8(c))；再以同樣步驟取得乾淨基材的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{subs} 光譜 (圖 3-8(f)，由圖 3-8(d) 除以圖 3-8(e) 而得)。而最後的 PEY 光譜仍須再將樣品的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{sam} 光譜除以乾淨基材的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{subs} 光譜才可獲得。

得到 TEY 和 PEY 光譜後，因為不同角度中樣品暴露在 X-ray 的面積不一樣，因此碳訊號對光譜的貢獻量也不一樣。理論上 edge jump 不受排列方向影響，強度只與碳的數量成正比；因此，由於掃描掠角光譜時，樣品的暴露面積最大，所以其 I_0 歸一化的 PEY (或 TEY) 光譜，會有最大的 edge jump。而我們要了解各譜線強度隨 X 光入射角的變化，必須再將各個角度的光譜對 edge jump 做歸一化 (normalized) 之後，才能比較各譜線相對於 edge jump 的強度，；edge jump 歸一化的步驟如下：

1. 先將圖譜中 270~281、310~320 eV 以外的部分砍除，以避免各個角度的吸收峰對歸一化的處理程式 (WinXAS 3.1) 造成干擾。
2. 選取其中某個角度的光譜 (假設為 M)，將其 edge jump 當作基準值，使用程式中的線性合成運算 (linear combination) 來處理。先將其他角度的光譜 (假設為 N) 乘以常數 (假設為 c)，使 N 光譜中 edge jump 的高度與 M 光譜一致；再將歸一化後的 N 光譜在 y 軸上平移 (加上一次斜線 $a + bx$)，以便將兩張光譜拉齊。以簡單數學式描述的話：

$$M = cN + (a + bx) \quad (3-8)$$

第四章 實驗結果討論

4.1 理想的實驗狀況

矽單晶片表面經浸泡氟化銨溶液之後，將表面上的二氧化矽完全蝕去，製成平坦均勻的氫化矽表面。之後如圖 4-1，氫化矽表面再與 Grignard 試劑反應後，Grignard 試劑會將 MgX 脫去，並取代氫化表面中的氫，鍵結在表面的矽上。接著如同 SAMs，隨著分子在表面的覆蓋率增加，分子間的凡得瓦作用力也隨著增加。在分子覆蓋滿整個表面時，藉著分子間的凡得瓦作用力，所有分子皆順著基材表面有有序的規則排列。

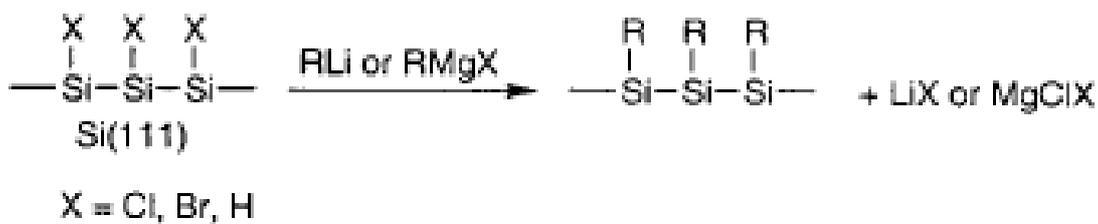


圖 4-1 反應簡式⁶

4.2 氫化矽表面

一開始我們照著文獻上的做法，將矽單晶片浸泡在除氧過的 40% 氟化銨水溶液 6 分鐘，但做出的氫化表面在送入真空腔用 XPS 量測後，總是發現有不少的二氧化矽(二氧化矽極鈍性，而且二氧化矽的存在會影響氫化矽表面的平整度，干擾氫化矽表面與 Grignard 試劑的反應)。而在文獻的描述中，氫化矽表面是鈍性的，可以在大氣下維持乾淨大約十分鐘，因此我們直接想到二氧化矽的來源，是因為浸泡氟化銨的時間不足，使得矽表層的二氧化矽沒有被完全蝕去。

因此，我們嘗試用改變浸泡方式，和增加浸泡時間來製成氫化矽表面。

然後我們也發現在浸泡過程中，若在通以氮氣氣泡擾動的氟化銨水溶液中(可以增加侵蝕速率)浸泡 30 分鐘，即可獲得幾乎沒有二氧化矽的氮化矽表面；如圖 4-2 所示之 AFM 影像，但在此條件下所得到的氮化矽表面竟然是被嚴重侵蝕，高低差高達 100 nm 的不規則表面，這個條件下的氮化矽表面顯然無法達到預期的實驗目的。

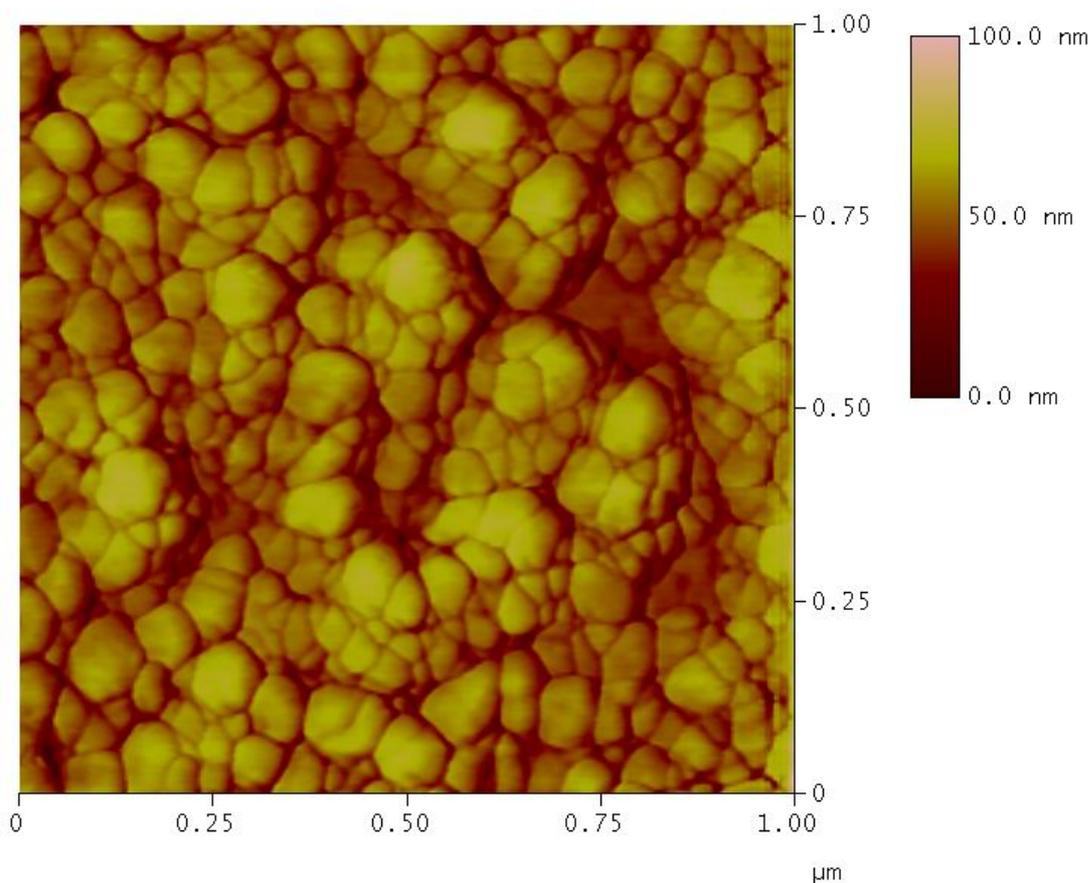


圖 4-2 在擾動的氟化銨溶液浸泡 30 分鐘，以 AFM 測量的影像，得到被嚴重侵蝕的表面型態。

為了監控在浸泡氟化銨的侵蝕過程中，表面平整度的變化，我們取數個浸泡條件所製成的氮化矽表面，用 AFM 測量其表面平整度。在這系列的實驗中，我們發現在浸泡過程中以氮氣氣泡擾動溶液會大幅增加侵蝕速率，造成氮化矽表面的侵蝕超過矽(111)原本沿著三個角度的堆疊，以不規則的方式侵蝕著表面，不但沒有平台，也難以分辨台階；這樣的侵蝕方式，

似乎就是影響表面平整度最大的主因。所以我們便改在無擾動的氟化銨溶液(除氧過)這個條件下，重新改變浸泡時間，監控在氟化銨溶液中的侵蝕時間與表面平整度的關係；在無擾動的條件下，表面的平整度顯著的更趨平坦，台階也變得可以辨別，這使得我們可以改以 STM 作為量測表面平整度的工具(我們實驗室的 AFM 對垂直表面高度的測量範圍較廣，相對的解析度較差)。由於我們在 AFM 的實驗中，將 AFM 放入壓克力箱會使得 AFM 探針由於儀器散發的熱量累積在壓克力箱中無法散逸，造成探針的穩定度大幅降低而無法進行測量；而改用 STM 可以將整個系統放在壓克力箱內穩定的進行測量，在測量期間壓克力箱中不斷通以純淨氫氣(或氮氣)來降低測量環境中的氧氣與水氣含量(溼度低於 10%)，大幅降低氫化矽表面可能與大氣中的氧氣或水氣反應而生成二氧化矽的可能性。

用 STM 觀測在無擾動的氟化銨水溶液(除氧過)中浸泡 15 分鐘的氫化矽表面後，我們得到圖 4-3(a)的影像，可以清楚的看到各層平台與台階，平均的表面平整度在 $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ 的區域已低於 1 nm ，從圖 4-3(b)的截面分析中，可以發現台階高度大約為 0.24 nm ，相當於一個矽原子的高度。

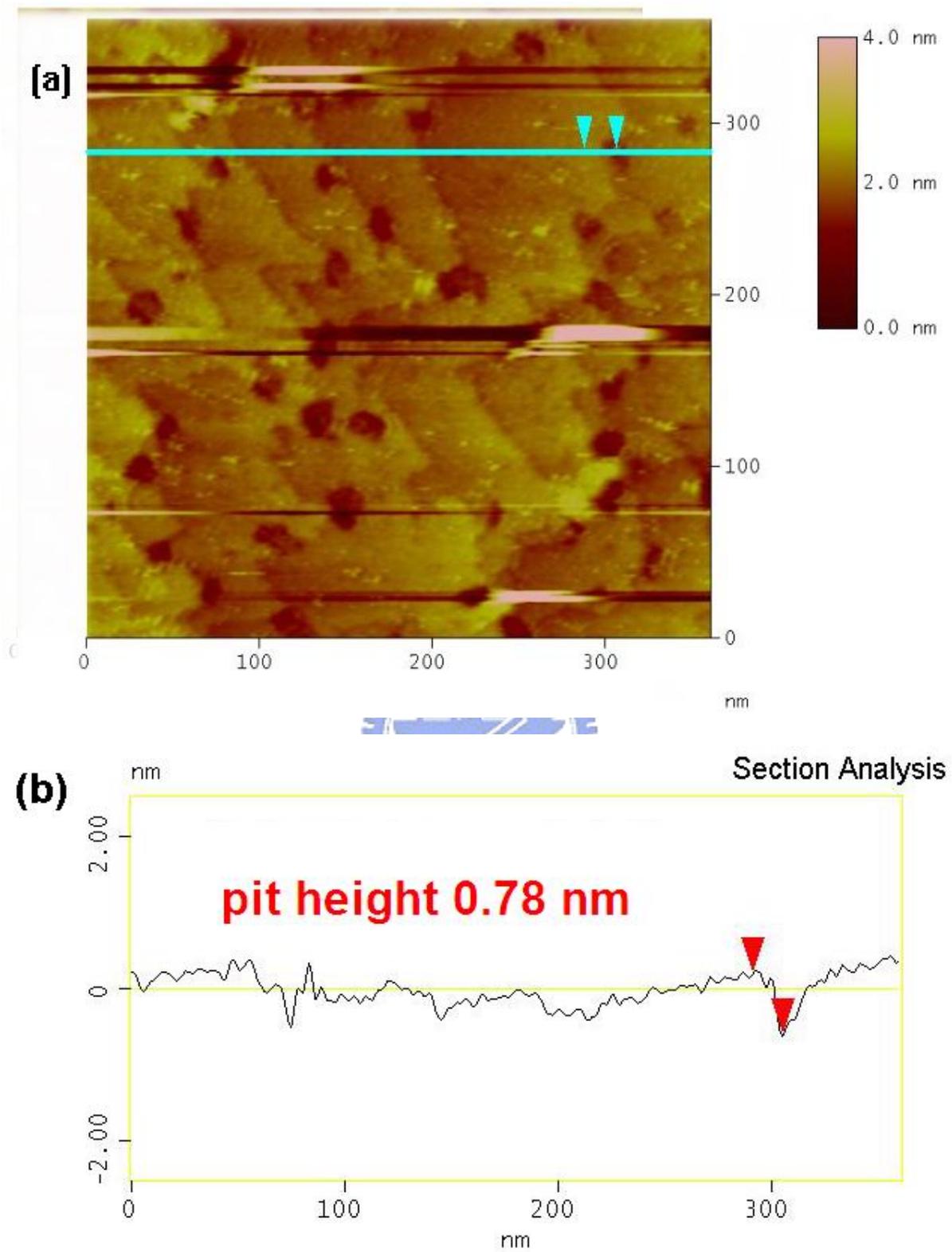


圖 4-3 在無擾動的氟化銨溶液浸泡 15 分鐘，以 STM 測量(a)表面型態的影像，與(b)截面分析。截面標記為不規則小坑洞的深度。

但是我們在平台間可以看到有小坑洞開始生成，這些小坑洞的形狀並不規則，深度大約數層原子層，很可能是不規則侵蝕的起頭；因此，浸泡時間必須再縮短，才能確保氫化矽表面達到最平整的狀態。在這幾次的 STM 實驗中，我們發現長時間(10 分鐘)掃描某個小區域之後，在第一次增大掃描區域 (zoom out)時，會明顯發現在這個大範圍影像中，之前長時間掃描的小區域會比其他區域來的平整；而且氫化矽表面的樣品在開始掃描半個小時後，STM 影像中的雜訊便開始增加，同一區域以同樣條件掃描的影像，平整度也慢慢變差。由上述兩個現象，我們認為即使氫化矽表面在鈍氣環境下，也會與空氣中的其他物質產生緩慢的反應，改變其表面平整度，或是生成二氧化矽。

有這個結論之後，我們將氫化矽表面送入真空腔的流程所需的時間(關係到氫化矽表面暴露在大氣中的時間)縮到最短(實驗步驟中有詳細的描述)，再對氫化矽表面進行 XPS 測量，並結合 STM 影像來做討論。浸泡時間五分鐘的氫化矽表面在 STM 影像(圖 4-4)中仍有不少小雜訊，但大致上還算平坦，但 XPS 能譜中卻在束縛能為 102 eV 處發現仍有少許二氧化矽的存在(圖 4-5)，這表示侵蝕時間仍不足以將表面上的二氧化矽完全移除，取代為氫化矽表面。

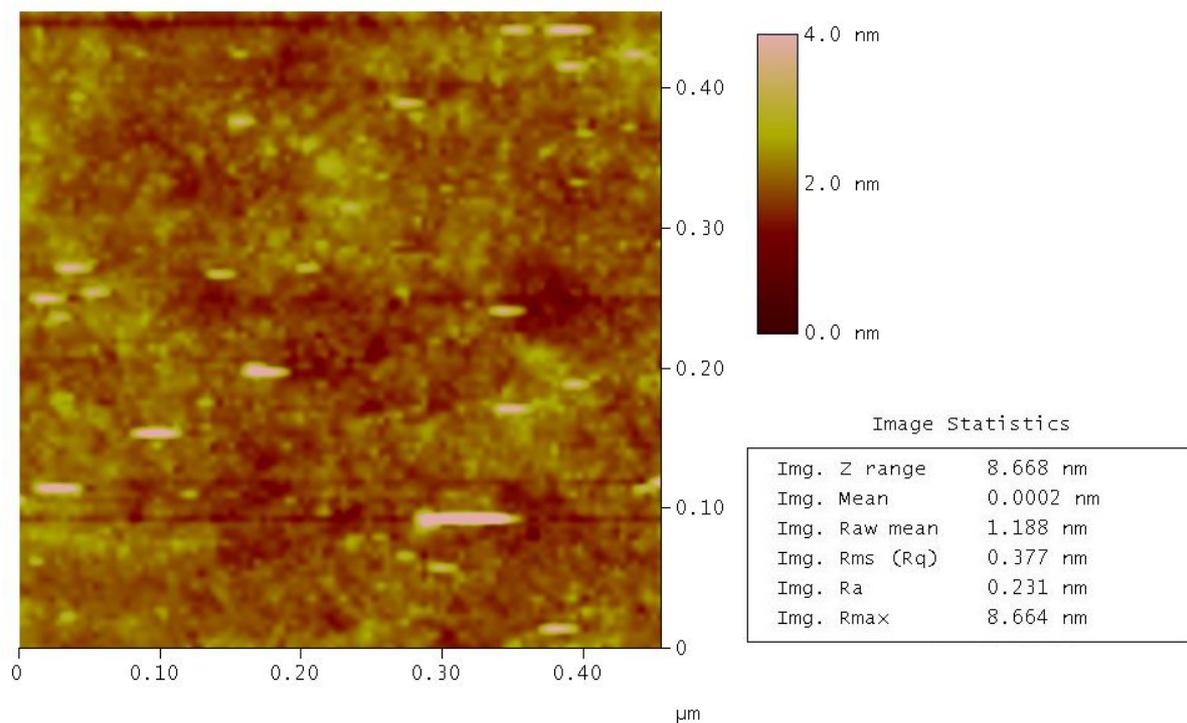


圖 4-4 在無擾動的氟化銨溶液浸泡 5 分鐘，以 STM 測量矽化表面型態的影像，與表面平整度統計



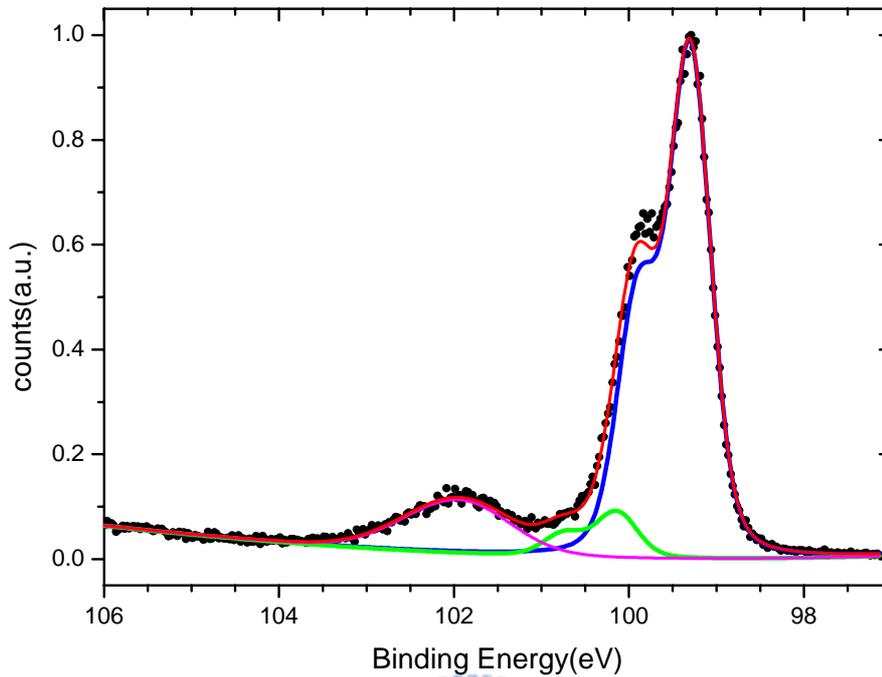


圖 4-5 以入射光能量 200 eV 所取得的氮化矽 XPS 能譜，證實在無擾動的氟化銨溶液中浸泡 5 分鐘，仍有二氧化矽殘留(圖中束縛能 100.1 eV 位置的譜線為與鹵素雜質鍵結的矽，即 SiF)

接下來我們慢慢增加浸泡時間，在 XPS 能譜(圖 4-6)中，我們發現浸泡 7 分鐘是二氧化矽已被完全蝕去的最短時間，而且在圖 4-7(a)的 STM 影像中有良好的解析度，也可見大於 150 nm × 150 nm 以上的平台存在，由圖 4-7(b)的截面分析中，可以觀察到 0.4 nm 的台階高度，這樣的氮化表面可以算是已經達到最平整的狀況；因此，我們之後固定將浸泡氟化銨水溶液的時間定在 7 分鐘，浸泡前先通以氮氣除氧，浸泡時則不以氣泡擾動溶液。

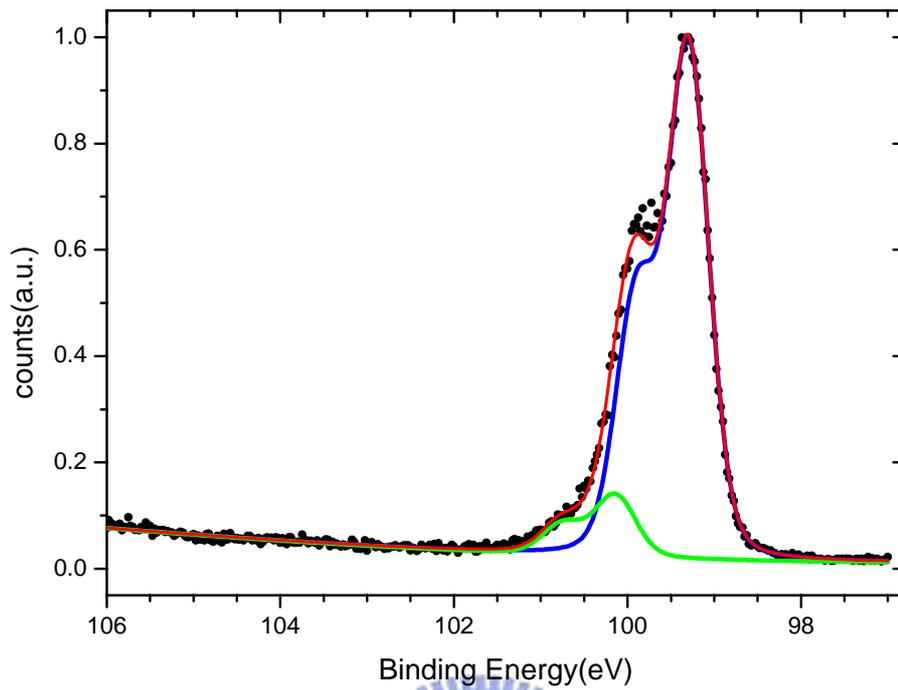


圖 4-6 以入射光能量 200 eV 所取的矽化矽 XPS 能譜，證實在無擾動的氟化銨溶液中浸泡 7 分鐘，已無二氧化矽($E_b \sim 102$ eV)殘留

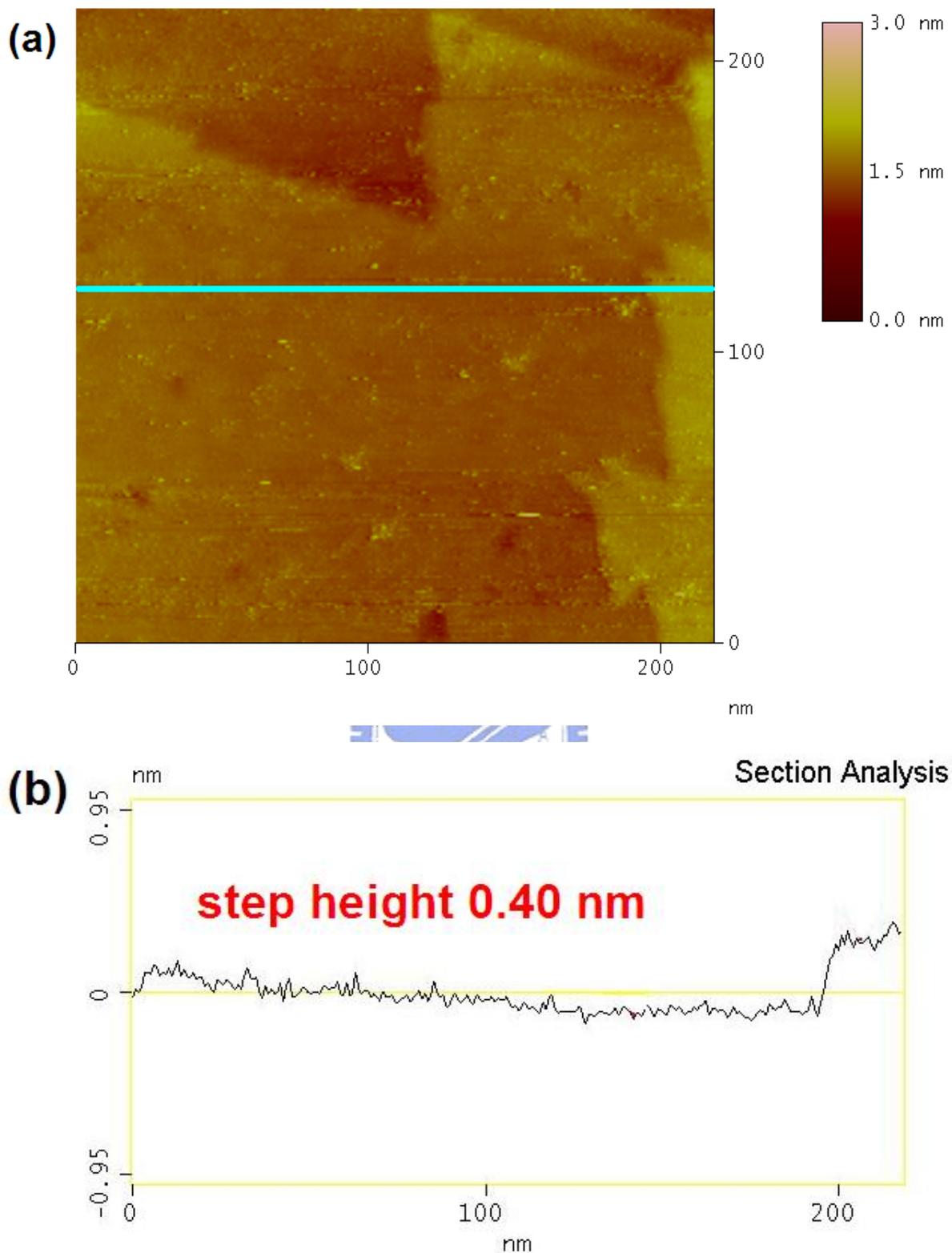


圖 4-7 在無擾動的氟化銨溶液浸泡 7 分鐘，以 STM 測量(a)表面型態的影像，與(b)表面型態的截面分析

確定得到理想中的氫化矽表面之後，我們進一步觀察 Si 2*p* 的 XPS 能譜，以便對處理過的矽單晶片表面組成有所了解，我們改選用入射光能量 130 eV，是因為 Si 2*p* 在 130 eV 時的光游離截面積最高，而且此時 Si 2*p* 的光電子之動能大約為 30 eV，具有非常低的光電子平均自由徑(3.3Å)，可侷限偵測範圍於表面 10 Å 以內。

得到的高解析 Si 2*p* 電子能譜只能大略分辨出在高束縛能位置有一微小譜線，其餘的細節必須經 fitting 分析後才能獲得。圖 4-8 為 fitting 分析結果，可以解析出三組譜線，其 2*p*_{3/2} 內核層電子束縛能分別為 99.3 eV、99.45 eV 以及 100.1 eV。其中束縛能在 100.1 eV 的訊號很弱，研判為不純物所造成，因此將其忽略。接著，我們發現束縛能為 99.45 eV 的組成，其強度隨著起飛角的增加而降低，因而證實該組成位於較為表層處；相對的，束縛能位在 99.3 eV 的組成則位於較深層。而在理想氫化矽表面的概念中，表層的矽屬於氫化的矽，因此束縛能在 99.45 eV 的物質是氫化矽，而深層基材的矽，束縛能則落在 99.3 eV。氫化矽表面的矽，因為矽與氫的電負度差異，會使得與氫鍵結的矽往高束縛能移動，由此可證明上述的推論合理，而從文獻³²⁻³³中也得到一樣的印證。

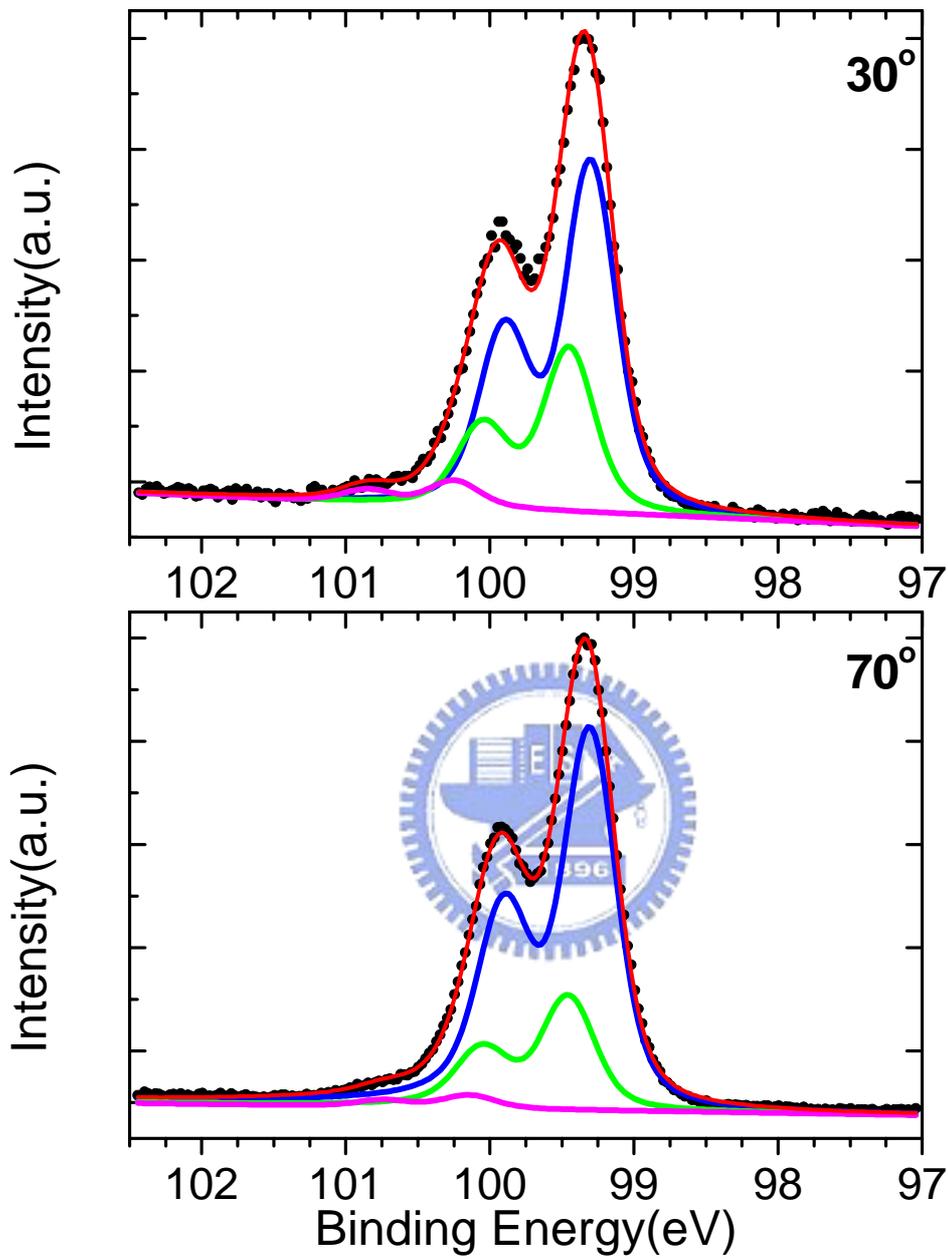


圖 4-8 氮化矽表面以入射光能量為 130 eV 所取的高解析度 Si 2pXPS 能譜

4.3 以 $C_5H_{11}MgBr$ 製備的 $C_5H_{11}-Si(111)$ 樣品

樣品製作完成後，我們用 STM 來測量表面，確定我們討論的分子是鍵結在平坦的基材表面上，以便將基材表面影響鍵結分子的變數控制到最低；另一方面也可以觀察在經過 Grignard 試劑的反應後，表面型態的改變。在大範圍的影像如圖 4-9，三角形的平台仍有 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 以上的大小，台階高度大約為 0.3 nm 高，與氮化矽表面完全一致，這說明了 C_5H_{11} 確實是以非常均勻的方式，鍵結在矽的表面，而且在經過 Grignard 試劑的反應後，並不會對表面型態造成改變。而在小範圍的影像掃描中，我們特地將掃描範圍鎖定在某平台的正中央，以確保觀察到的結構是來自於吸附分子，而不是受到基材表面缺陷的影響。小範圍的影像掃描如圖 4-10，即便在 $35\text{ nm} \times 35\text{ nm}$ 的範圍中，平均高低差已低於 0.1 nm ，我們還是沒有辦法觀測到鍵結在表面上的 C_5H_{11} 具有有序的規則結構。

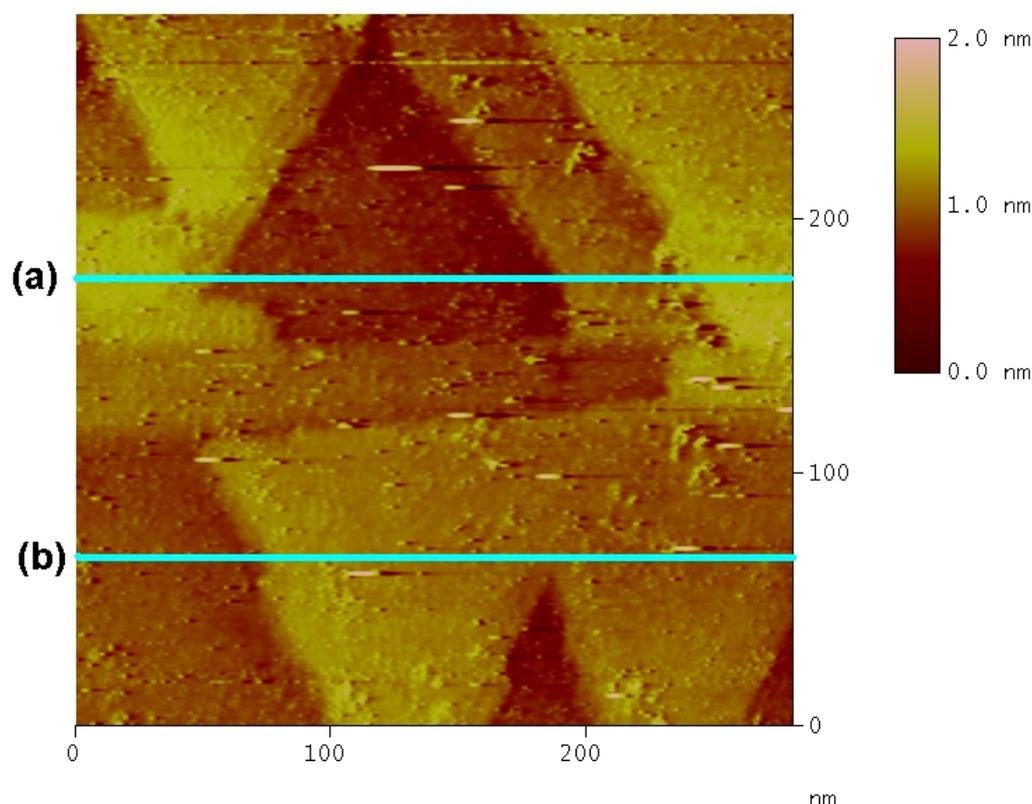


圖 4-9 $C_5H_{11}-Si(111)$ 的 STM 大範圍掃描影像

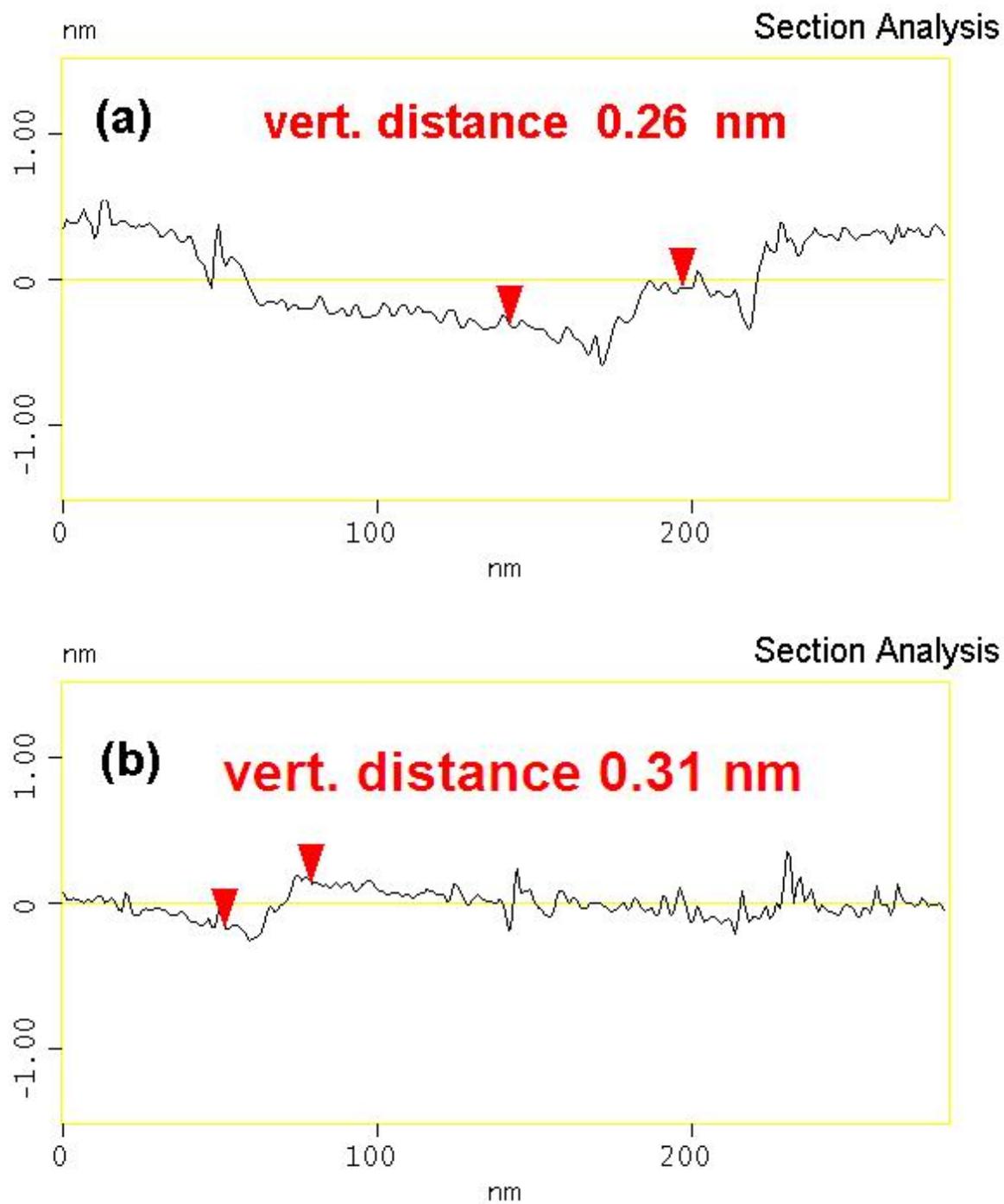


圖 4-10 C_5H_{11} -Si(111)的 STM 大範圍掃截面分析

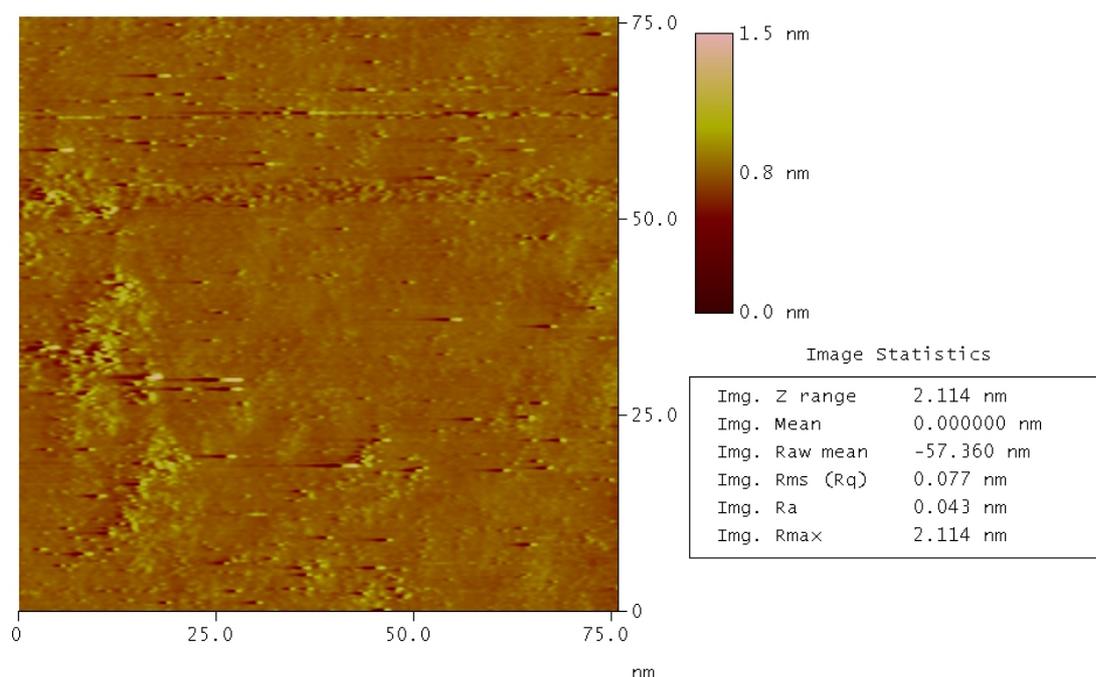


圖 4-11 C₅H₁₁-Si(111)的 STM 小範圍掃描影像與平整度分析

接著，我們將樣品送入真空腔內，進行 XPS 的分析；我們先選用能量為 320 eV 的入射光做大範圍掃描，對表面組成有概略的認知，這可以對之後細部的分析有所幫助。如圖 4-11，我們在大範圍能譜中可以清楚的分辨在束縛能 284 eV 的位置有 C 1s 訊號，束縛能在 150 eV 的位置有 Si 2s 的訊號，Si 2p_{3/2} 則落在束縛能 99.3 eV 的位置，在低束縛能處有一個較寬的譜線是其 shake-up；而束縛能位於 238 eV 的譜線，換算成電子動能為 82 eV，其為矽的歐傑電子。另外，由於我們使用光柵分光時，會有二級光 (second-order light，能量為選定能量的兩倍，即 640 eV，而光強度約降為六分之一) 的影響，因此在電子動能為 109 eV 處會出現 O 1s 的訊號，然而，在我們的樣品製備過程並沒有遭到氧化的干擾，因此在我們的能譜中並未能發現 O 1s 的譜線。但在束縛能 69 eV 的位置還有一個微小的 Br 3d 的訊號，這在之後的分析中需要特別注意。

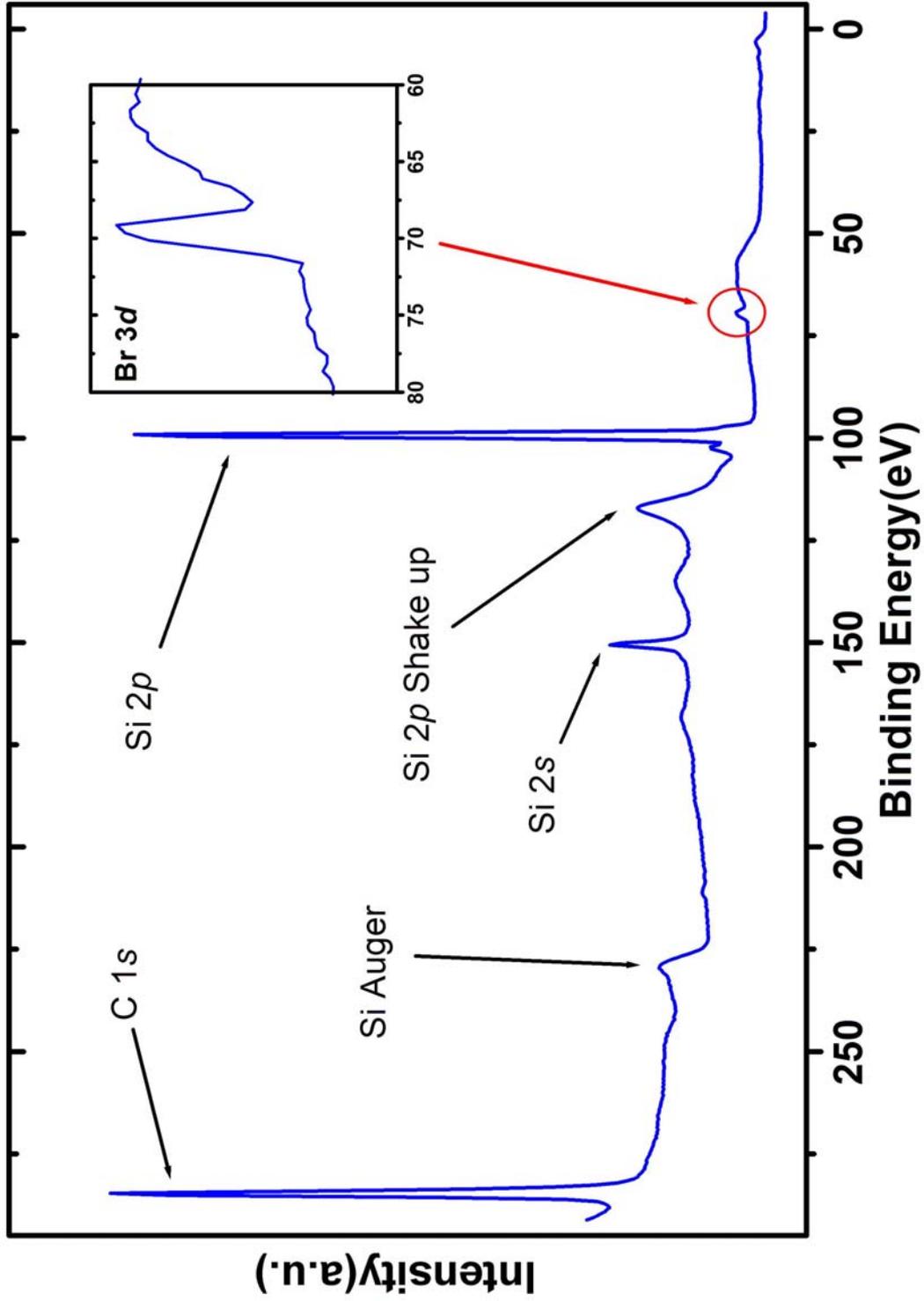


圖 4-12 C₅H₁₁-Si(III) 的 XPS 大範圍能譜，入射光能量 320 eV

在入射光能量 320 eV 時，來自 C 1s 的光電子大約具有 35 eV 的動能，具有很短的平均自由徑，十分適合用來量測表面的碳；因此在大範圍能譜之後，我們接著取高解析度 C 1s 能譜。在高解析度碳 1s 能譜(圖 4-12)中，我們很容易可以看出在主要譜線位於束縛能 284.5 eV 的位置，而 283.5 eV 的位置有一個強度較小的譜線代表另一種組成。在比較不同角度的 C 1s 能譜之後，我們發現這個低束縛能的組成，其強度隨起飛角的增加而增加。證實弱訊號的分量是源自於較深層的碳(也就是與矽鍵結的碳)由於碳與矽之間的電負度差異，使其束縛能往低束縛能方向位移；而強訊號的分量則來自於較為表層的碳鏈上的其他四個碳訊號的累加；也就是說碳鏈分子確實是以站立的方式鍵結在矽表面上。



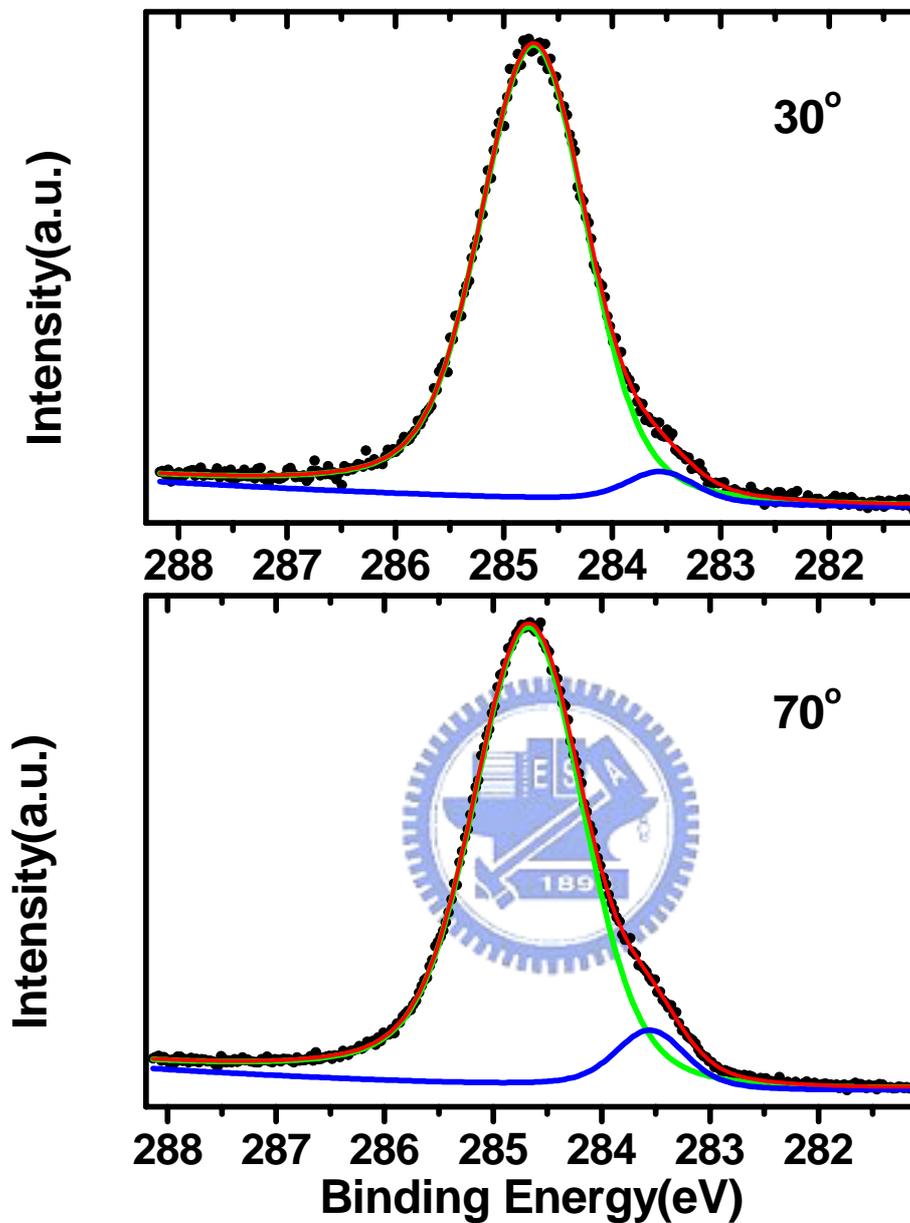


圖 4-13 C_5H_{11} -Si(111)的高解析度 C 1s 能譜，入射光能量 320 eV

經 fitting 分析過後，碳鏈中的碳束縛能位於 284.5 eV 的位置，而鍵結在矽表面的碳，其束縛能則落在 283.5 eV 的位置，兩者相差 1 eV。其中碳鏈中的四個碳的化學環境稍有差異，再加上受到碳氫鍵振動(vibration)的影響，半高全寬(Full Width at Half Maximum, FWHM)較大，與矽鍵結的碳，

因為振動的自由度較低，FWHM 也較窄；這雖然在能譜中很難看出這兩者的差異，但這樣的細節卻藉由 fitting 分析，直接反應在結果的參數上。這樣的 fitting 分析結果與文獻中的描述一致，證實上述的推論皆正確無誤。

我們觀察入射光能量在 130 eV 的高解析度 Si 2*p* 能譜(圖 4-14)，和氫化表面一樣，我們只能分辨出高束縛能處有微小譜線；但經 fitting 分析後，解析出三組譜線，其 Si 2*p*_{3/2} 內核層電子束縛能分別為 99.3 eV、99.5 eV 以及 100.0 eV。其中束縛能在 100.0 eV 的訊號很弱，研判為不純物所造成；而從文獻中³²⁻³³發現與溴鍵結的矽，其束縛能將往高束縛能位移至 100.0 eV，這恰好解釋了在大範圍能譜中所發現的微量的溴，是藉由不明的機制與矽鍵結，因而殘留在矽的表面上。



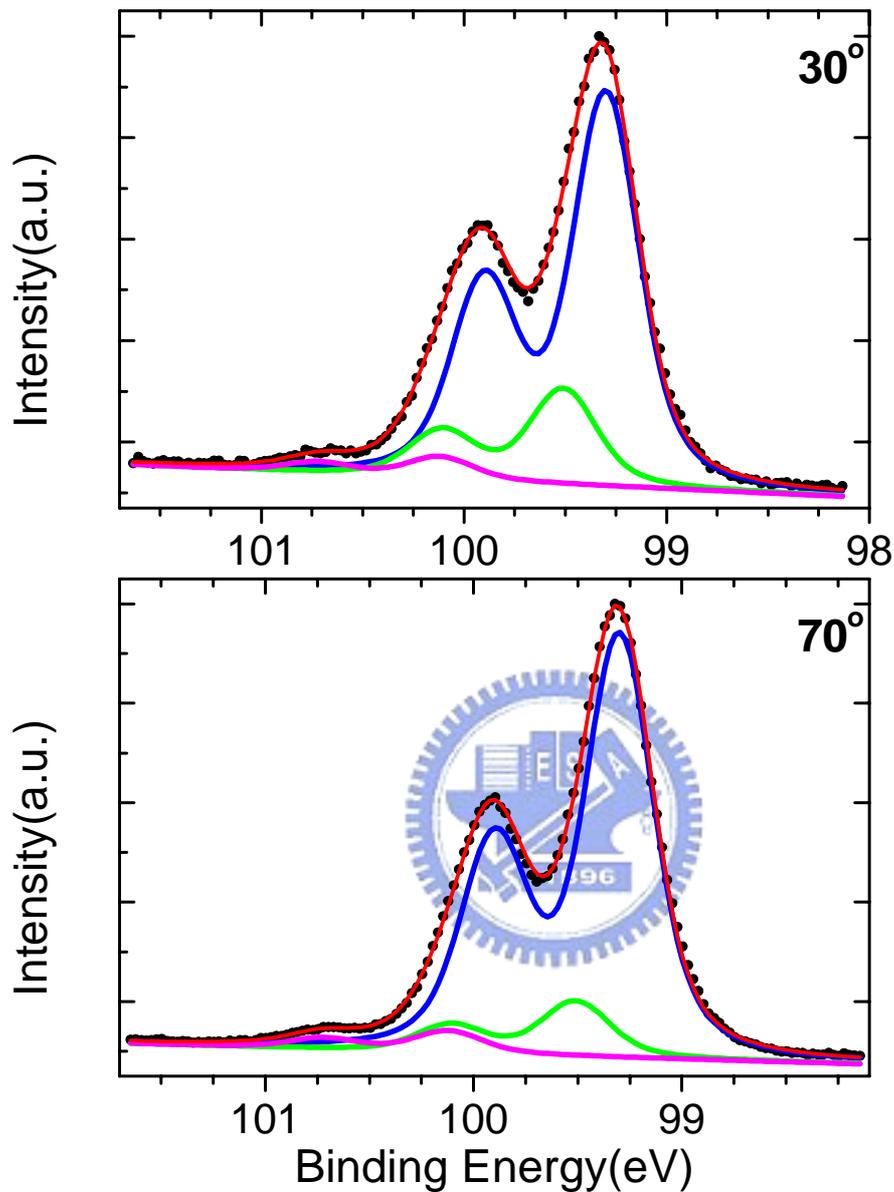


圖 4-14 C_5H_{11} -Si(111)的高解析度 Si 2*p* 能譜，入射光能量 130 eV

從圖 4-14 fitting 分析 Si 2*p* 能譜之後的結果可以發現，束縛能在 99.5 eV 的組成，其譜線強度隨著起飛角的增加而降低，因此我們判斷這是位於表面與碳鍵結的矽；而束縛能為 99.3 eV 則是為較深層基材的矽。與之前氫化矽表面一樣，基材的矽束縛能位在 99.3 eV；而與碳鏈鍵結的矽，因為碳-

矽的電負度差異($2.55-1.9=0.65$)比氫-矽的電負度差($2.1-1.9=0.2$)還要大，因此束縛能的化學位移也從 0.15 eV 增加到 0.2 eV 。因為碳-矽的電負度差異，使得與矽鍵結的碳往低束縛能方向位移，相對的，與碳鍵結的矽則是往高束縛能方向位移；而這不但符合上述的推測，也與文獻中的結果一致。

在 XPS 中，雖然我們得到的結果與預期的結果相吻合，也進一步從文獻中得到印證；但是這樣的結果僅限於了解表面組成的化學狀態，對於我們所感興趣的碳鏈分子排列位向而言，XPS 並不能提供這樣的資訊。而在我們的實驗中，排列位向是鑑定分子單層膜的品質的依據，關係到導電分子鍵結在表面之後的導電性及其他物理性質。因此我們進行 NEXAFS 的角解析掃描，藉由改變樣品轉動的角度，觀察 X 光電場向量與分子軌域的夾角與光譜上吸收峰的強弱變化關係，判斷出吸附分子與表面之夾角角度。分子的排列位向具有規則性的話，反應在光譜上代表鍵角的譜線強度變化便可以相互累加；因此，角解析光譜之間的差異越顯著，代表著鍵結在表面的分子單層膜排列越具規則性。

在 C K-edge 角解析 NEXAFS 光譜中，角度定義為 X 光入射方向與樣品表面的角度，其中入射光的電場方向垂直於入射光方向，因此 90° 的光譜其電場向量平行於表面，而 20° 掠角光譜的電場方向則近似於垂直表面。圖 4-15 為樣品 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-Si}(111)$ 的角解析 NEXAFS 光譜，其中包含入射角為 20° 、 40° 、 60° 、及 90° 四組光譜。

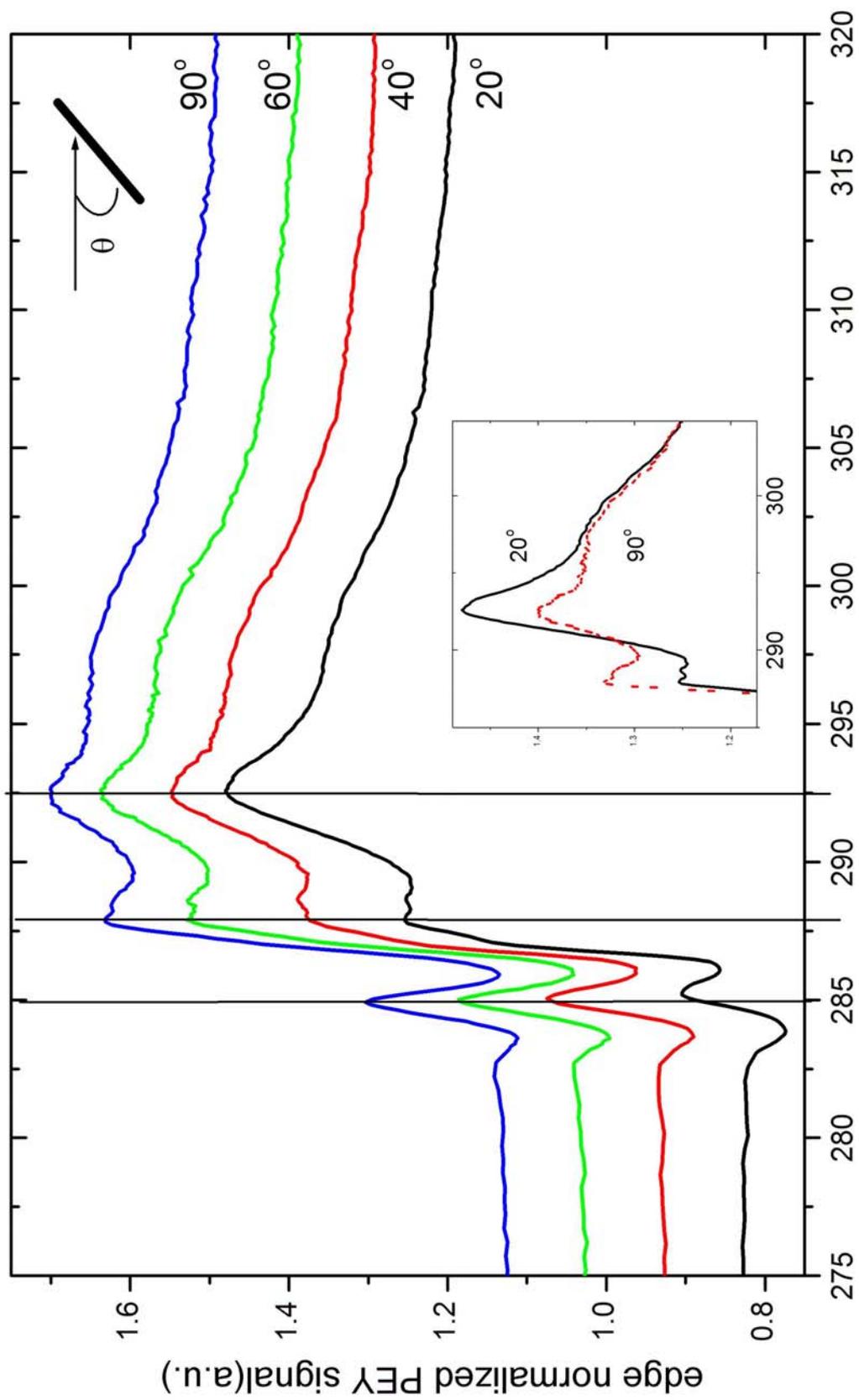
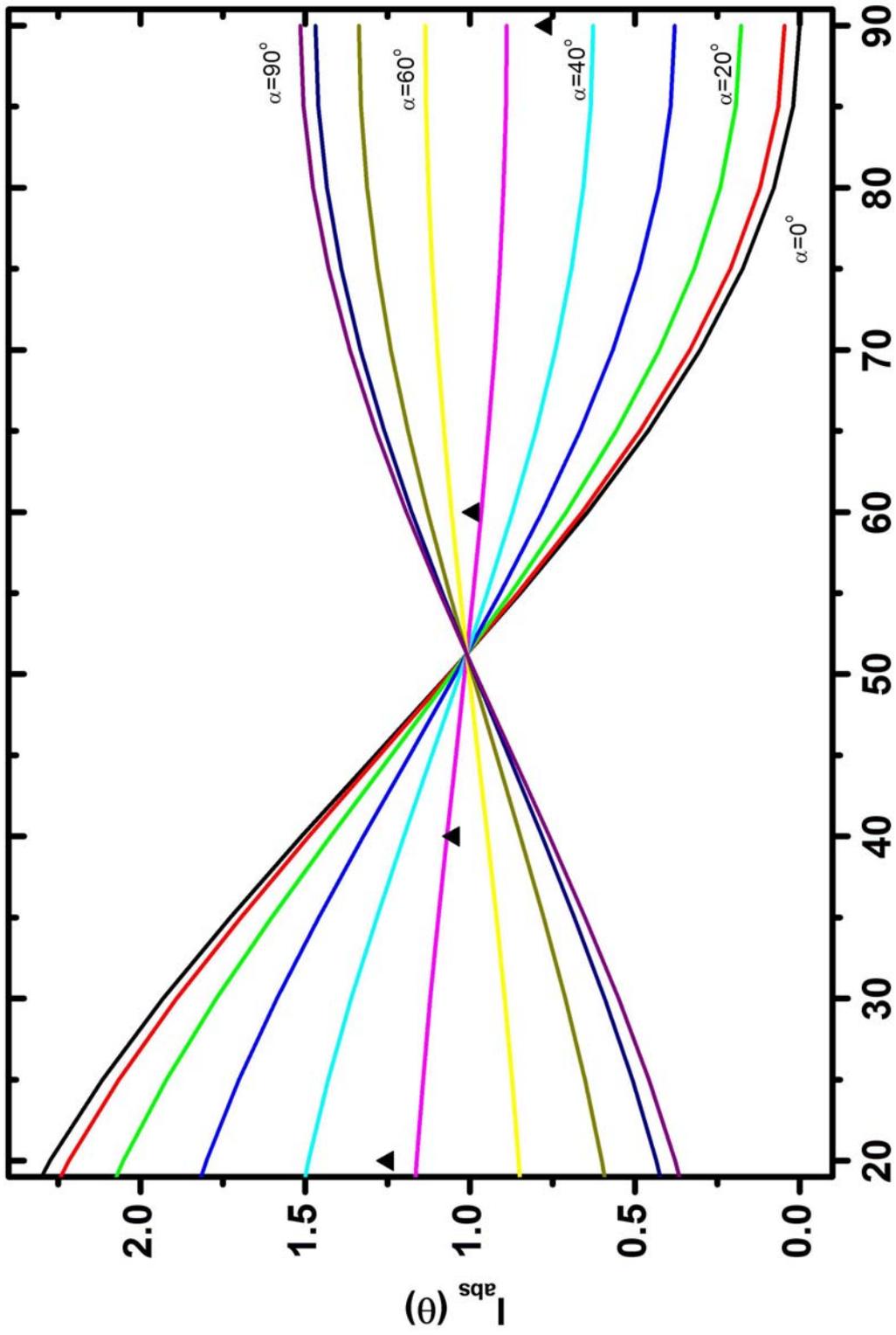


圖 4-15 C_5H_{11} -Si(111) 的 C K-edge 角解析 NEXAFS 光譜

在 C_5H_{11} -Si(111) 的 NEXAFS 光譜中，我們可以發現四個特徵譜線，第一個出現在 284.5 eV 的是 $1s$ 電子被激發到碳矽鍵 σ^* 的反鍵結軌域³⁴⁻³⁶，之後我們簡化標示為 σ^*_{C-Si} ，接下來在 288.0 eV 的是 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ ，C K -edge 的 edge jump 大約落在 289 eV；最後一組分別是代表 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ 以及 $1s \rightarrow \sigma^*_{(C-C)}$ ，吸收峰較寬，在此光譜中是位在 292.5 eV 及 301.0 eV 的位置³⁴⁻³⁶。從圖中可以很明顯觀察到 σ^*_{C-H} 在入射角為 90° 時強度為最大而在 20° 時強度為最小；相反的 σ^*_{C-H} 與 σ^*_{C-H} 的強度則在 20° 時最大，而在 90° 時為最小。為了顯現出這個對比，我們將入射角為 90° 以及 20° 的光譜重疊顯示在圖 4-15 內的小圖中，從小圖中， σ^*_{C-C} 隨角度變化的趨勢與 σ^*_{C-H} 完全相反，這是因為在分子模型中，碳長鏈中各個碳碳鍵的向量合，大致與各個碳氫鍵的向量合互相垂直；因此改變電場與分子軌域交互作用的角度，在這兩者之間，會得到相反的變化情形。由 σ^*_{C-C} 與 σ^*_{C-H} 對入射角的變化，可以推測碳鏈是以站立的型態鍵結在矽(111)的表面上，而確實的角度則需要進一步詳細的分析。

文獻中³⁴⁻³⁶ 理論計算的結果指出 σ^*_{C-H} 是由至少三組高斯曲線所組成，而且 edge jump 有些微的變化就會對其有不小的影響，因此不宜採用來分析角度。所以我們選取 σ^*_{C-C} 作為角解析的依據，對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-16)，圖中的點代表 σ^*_{C-C} 的強度比例，可以看出這些點位於 45° 與 50° 兩條線之間，經計算判斷碳鏈大約是以 47° 角站立在矽表面上。



X-ray incident angle measured from surface plane, $\theta(^{\circ})$

圖 4-16 傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖

然而，從 STM 的觀測中，我們卻看不到 C_5H_{11} 這個分子有如 SAMs，藉著分子間的凡得瓦力，互相推擠而形成較為緻密穩定的有序結構。為了探討藉由 Grignard 試劑與氫化矽表面反應，而鍵結上矽表面的分子，是否會因為分子間的凡得瓦力作用，在矽表面上形成有序結構。我們藉由增加碳鏈長度，來增加分子間凡得瓦力的大小，再來和 C_5H_{11} -Si(111)比較。

4.4 以 $C_{10}H_{21}MgBr$ 製備的 $C_{10}H_{21}$ -Si(111)樣品

在 $C_{10}H_{21}MgBr$ 進行測試的樣品中，XPS 能譜的結果與 C_5H_{11} -Si(111)並無太大差異，而得到的 NEXAFS 光譜我們一樣由 σ^*_{C-C} 來分析碳鏈在矽表面的鍵結角度。在分析的結果中，強度隨角度的變化總是沒有顯著的合理變化，一開始我們以為是實驗方法的問題，一再的嘗試相同製備條件的樣品，而在這些實驗中，角解析光譜下圖 4-17 是不錯的結果，雖然特徵峰強度的變化很大，但沒有與入射角的改變一致。

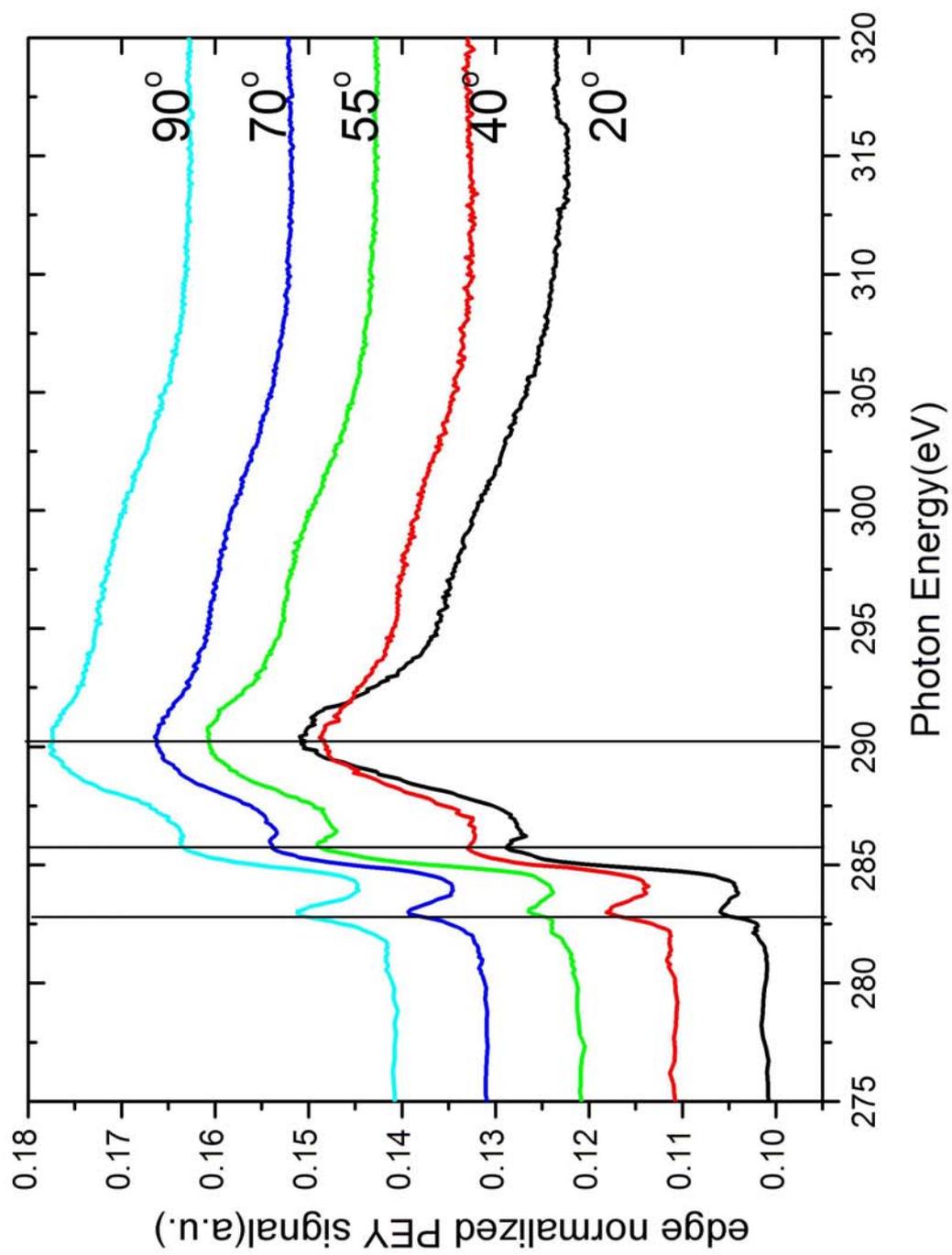


圖 4-17 $C_{10}H_{21}$ -Si(111)角解析 NEXAFS 光譜

之後我們重新以 AFM 檢測此製備條件的氫化矽表面的平整度時，才發現這個製備條件所製成的氫化矽表面，表面型態如圖 4-2，高低差高達 100 nm 的不規則表面難以使分子在其上面有規則的排列位向，因此無法在角解析的 NEXAFS 光譜中得到規則的變化。

4.5 以 $C_{14}H_{29}MgCl$ 製備的 $C_{14}H_{29}-Si(111)$ 樣品

製備後的樣品一樣先經由 STM 來測量表面的影像；在大範圍的影像(圖 4-18)中，由三角形的平台有 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 以上的大小，台階大約為 0.3 nm 高，與氫化矽表面完全一致，這說明了 $C_{14}H_{29}$ 確實是以非常均勻的方式，鍵結在矽的表面。但在小範圍的影像掃描(圖 4-19)中，我們還是沒有辦法觀測到鍵結在表面上的 $C_{14}H_{29}$ 具有有序的規則結構。



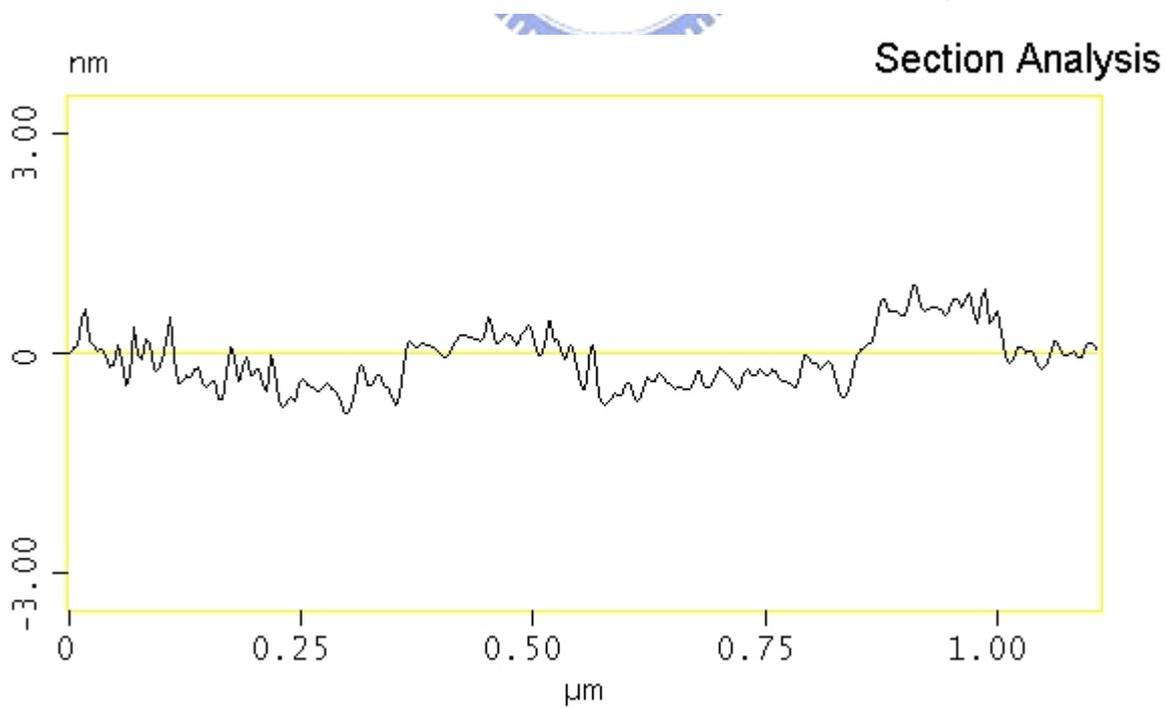
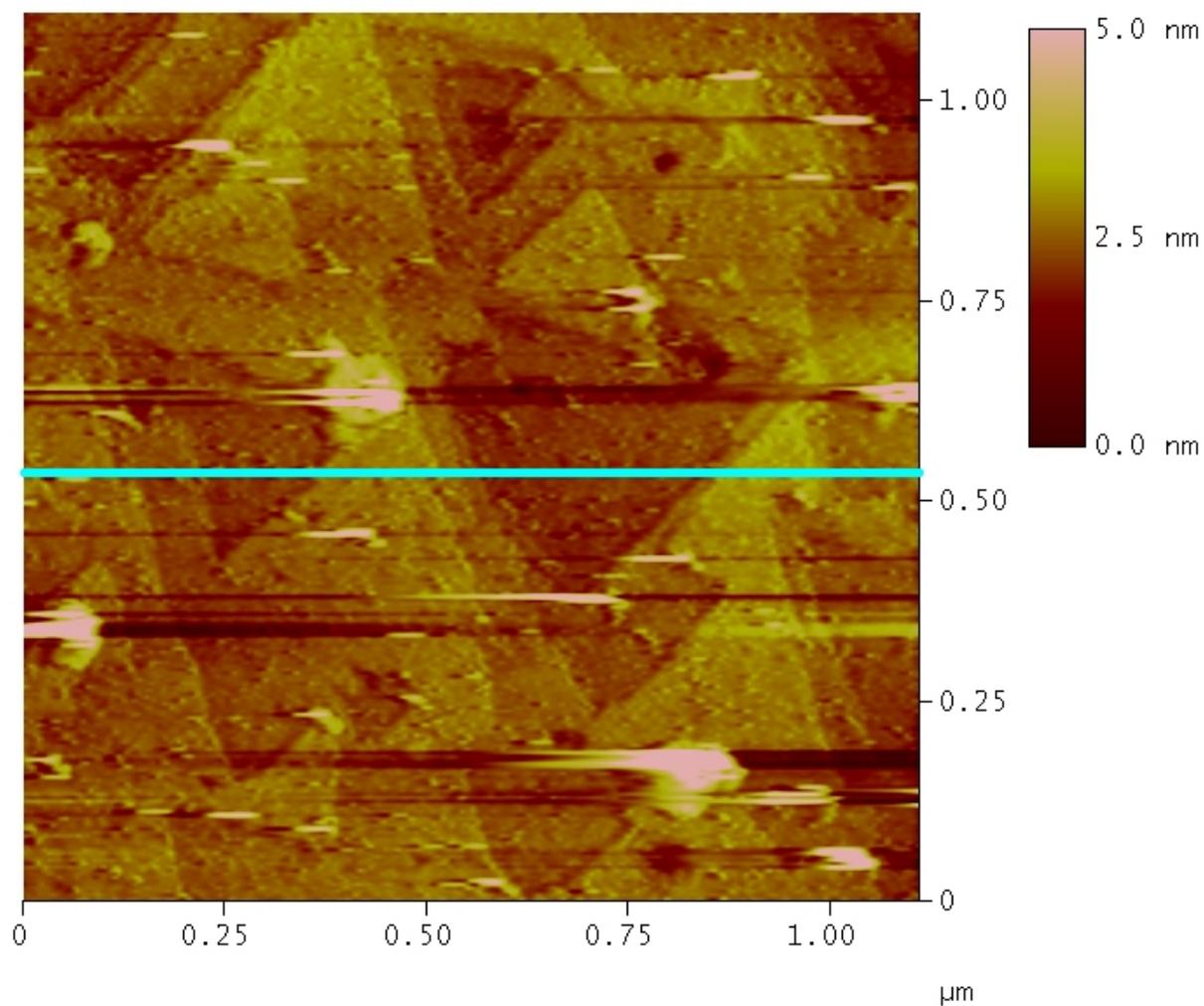


圖 4-18 $C_{14}H_{29}$ -Si(111)的大範圍 STM 掃描影像與截面分析

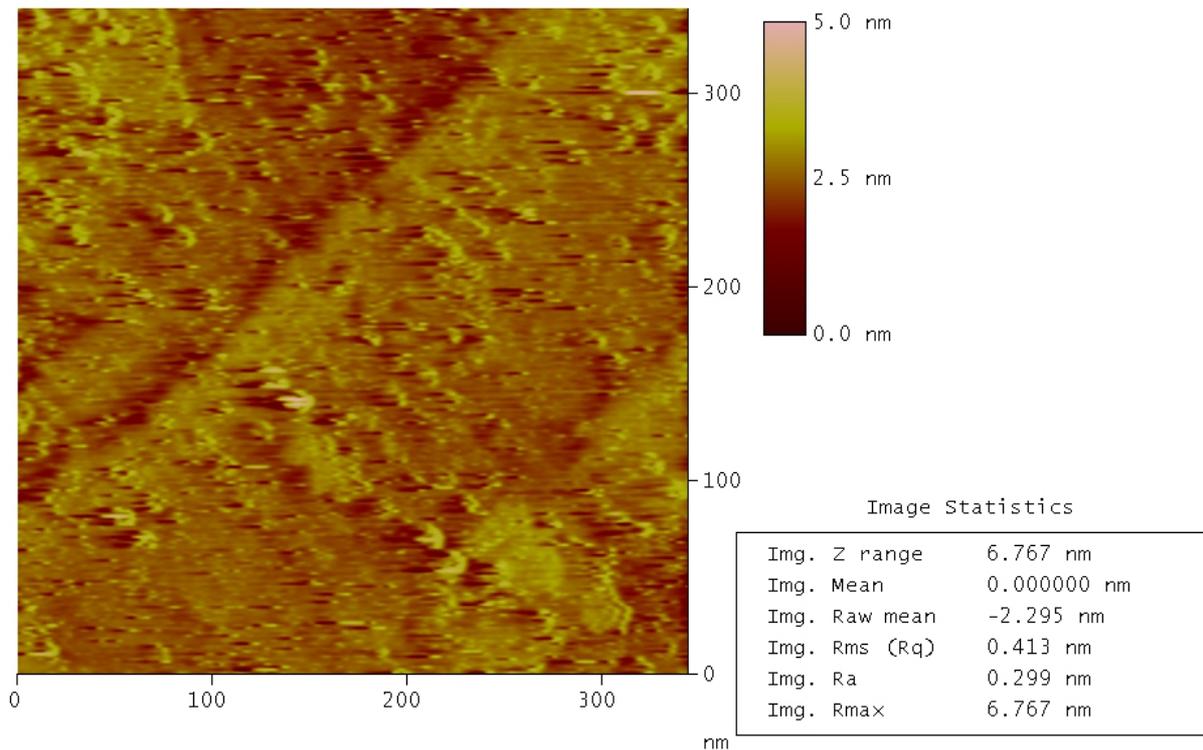


圖 4-19 C₁₄H₂₉-Si(111)的小範圍 STM 掃描影像與平整度分析

接著，在入射光 320 eV 的大範圍掃描中，除了有微量的氯可以在之後的高解析度矽能譜中，發現氯是鍵結在矽上之外；我們確定樣品製備合乎理想，可以很清楚的看出相較於 C₅H₁₁-Si(111)，C 1s 的訊號強度明顯的由於碳鏈增長而增加(圖 4-21)。

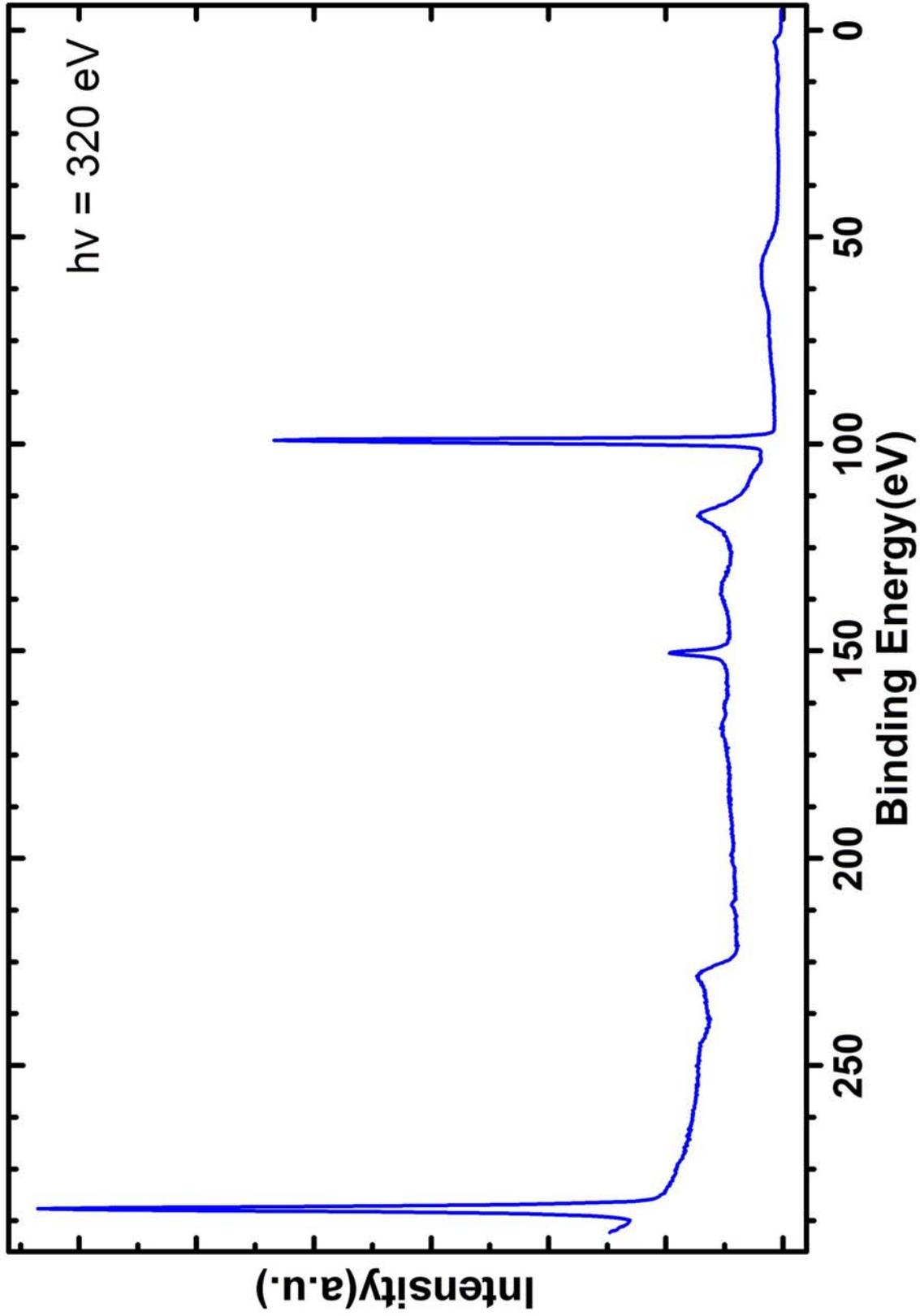


圖 4-20 C₁₄H₂₉-Si(III)的 XPS 大範圍能譜，入射光能量為 320 eV

v

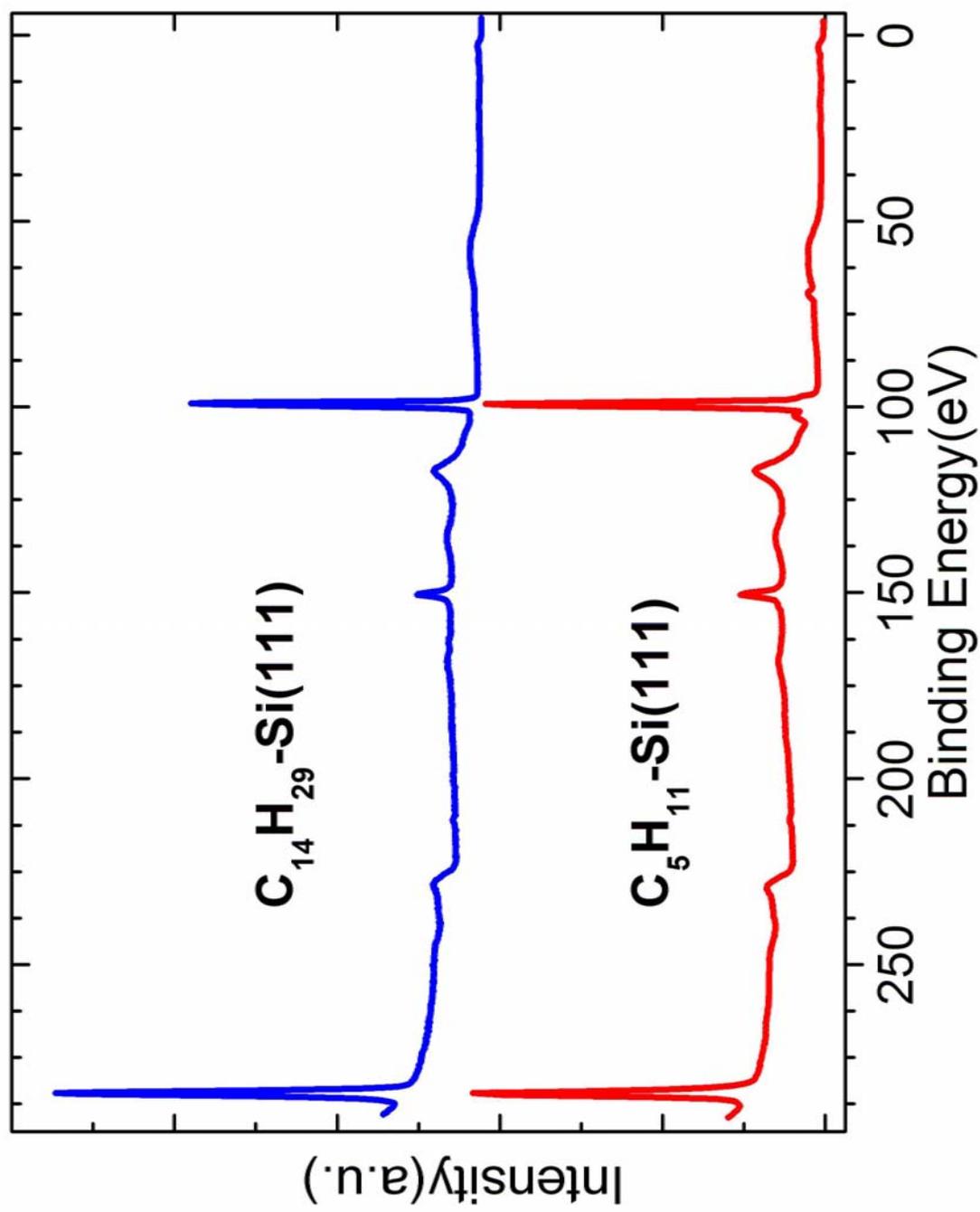


圖 4-21 $C_{14}H_{29}-Si(111)$ 與 $C_5H_{11}-Si(111)$ 的 XPS 大範圍能譜比較，入射光能量為 320 eV

在高解析度的 C 1s 能譜(圖 4-22)中，因為與矽鍵結的碳其含量的比例太小，因此我們只能在對深層訊號較為靈敏的 70°能譜中，由 fitting 分析出能譜中在 283.5 eV 這個位置有微小的譜線，其代表與矽鍵結的碳；而對表層訊號較為靈敏的 30°能譜，經由 fitting 分析後，與矽鍵結的碳因為比例，還是只能出碳鏈的碳這一組譜線。

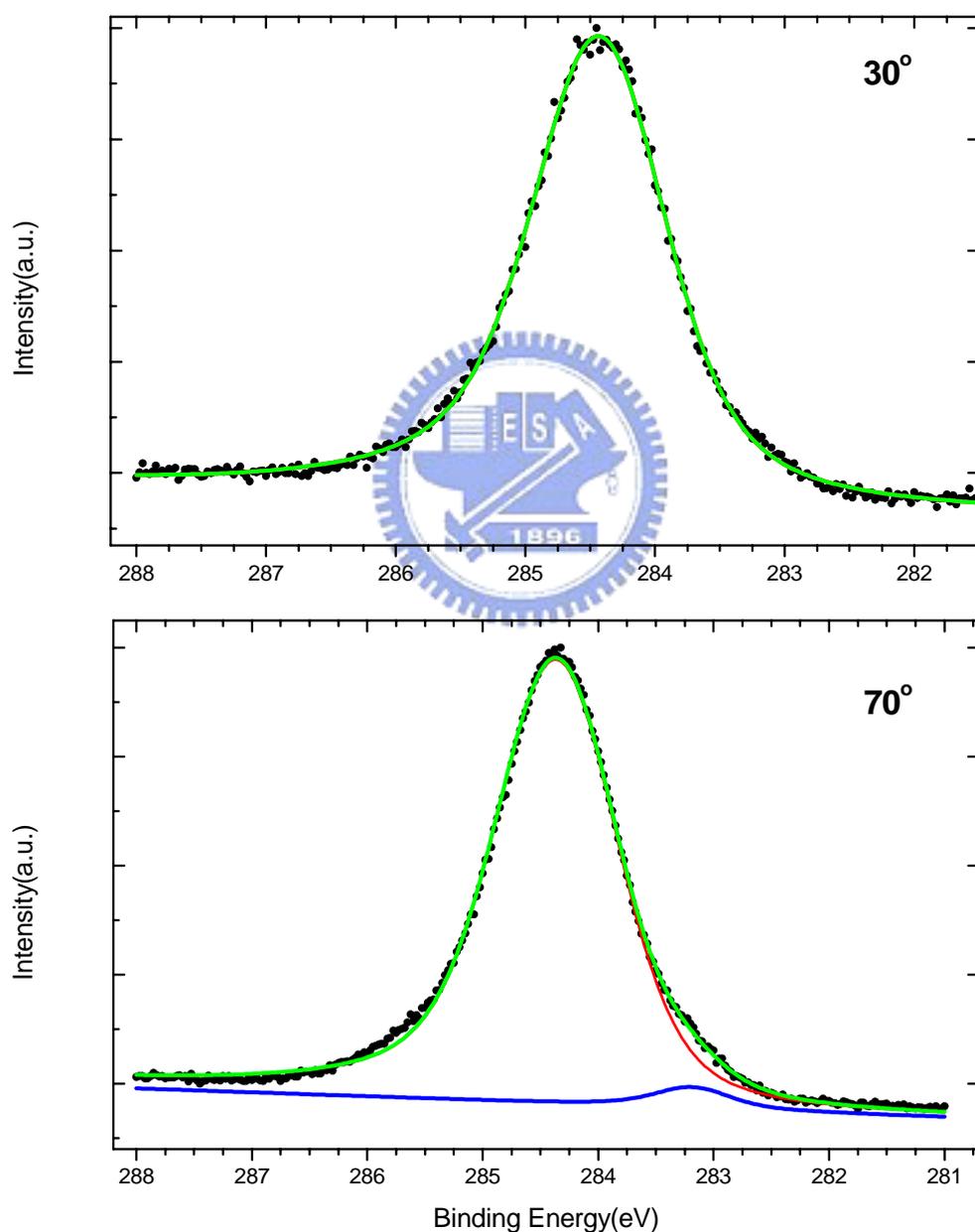


圖 4-22 C₁₄H₂₉-Si(111)的高解析度 C 1s 能譜，入射光能量 320 eV

圖 4-23 為 $C_{14}H_{29}$ -Si(111) 的高解析度 Si 2*p* 能譜，與 C_5H_{11} -Si(111) 並無太大差異，與碳鍵結的矽之束縛能位於 99.51 eV，而且譜線強度一樣隨著起分角的增加而降低(不太明顯)。但與碳鍵結的矽的強度比例較 C_5H_{11} -Si(111) 的能譜強，是因為我們取能譜用的入射光是 130 eV，Si 2*p* 的光電子動能大約為 30 eV，光電子的平均自由徑大約 3.3 Å，而在矽表面的 $C_{14}H_{29}$ 層較 C_5H_{11} 為厚，造成穿透表層的碳且來自矽基材的訊號強度相對較少，也因此矽基材的訊號比例較小。

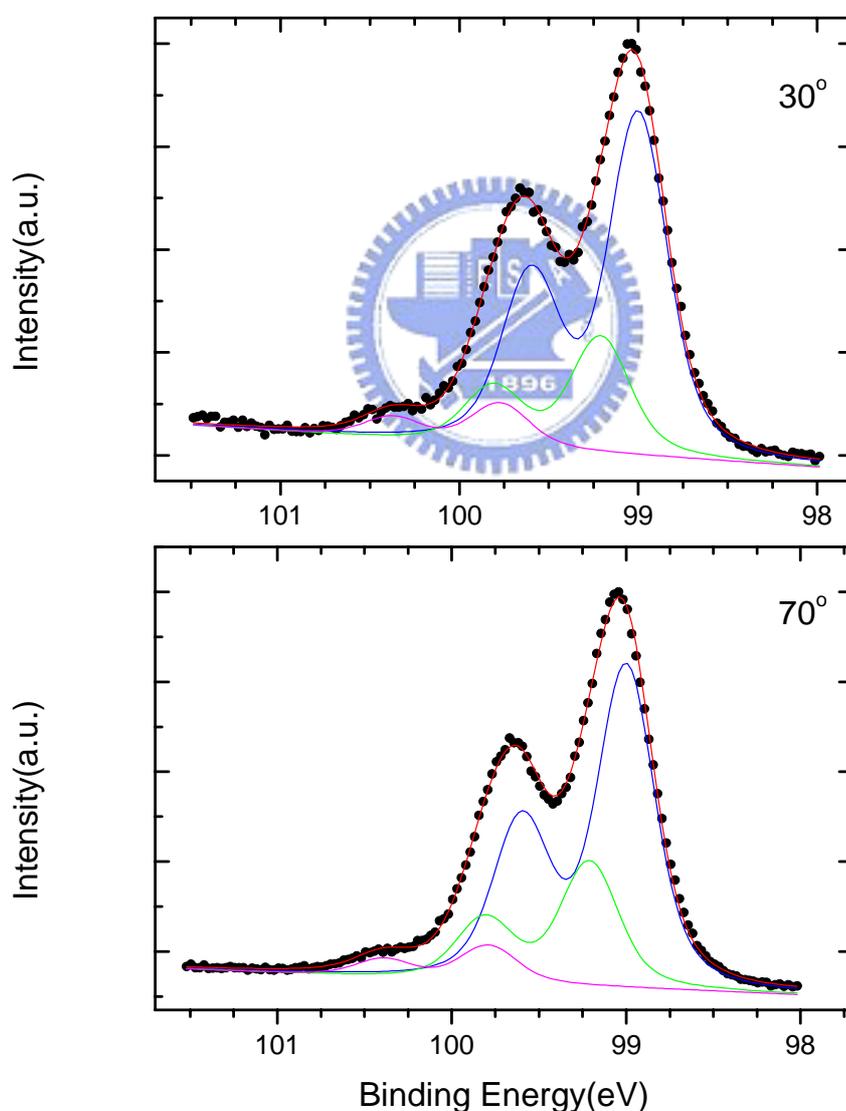


圖 4-23 $C_{14}H_{29}$ -Si(111) 的高解析度 Si 2*p* 能譜，入射光能量 130 eV

NEXAFS 光譜如圖 4-24，我們只能看出 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 、 $\sigma_{\text{C-C}}^*$ 及 $\sigma_{\text{(C-C)}}^*$ 三個部分以及 edge jump 的強度明顯因為碳數的增加而增加，另外在這四個角度的光譜中，四個特徵峰並沒有其它特別顯著的差異，可能的原因有兩點。第一，分子被激發的軌域與表面法線的夾角接近 55° ，在這個所謂的 magic angle 條件下，電場方向的改變將不會影響與鍵結軌域間的交互作用 ($3\cos^2\alpha - 1 = 0, \alpha = 54.7^\circ$)。第二，可能是分子鍵結的角度分布較為凌亂，使得各個分子間，電場方向與鍵結軌域間的交互作用被抵消。但對同一分子而言，C-H 與 C-C 鍵的空間指向不一致，因此讓所有的鍵結軌域的向量，皆落在 magic angle 的條件下，是不可能的。因此我們認為由於分子的排列位向分布凌亂，造成角解析光譜對角度的變化不夠顯著，我們確實難以從 NEXAFS 光譜中得到鍵結角度的相關資訊。



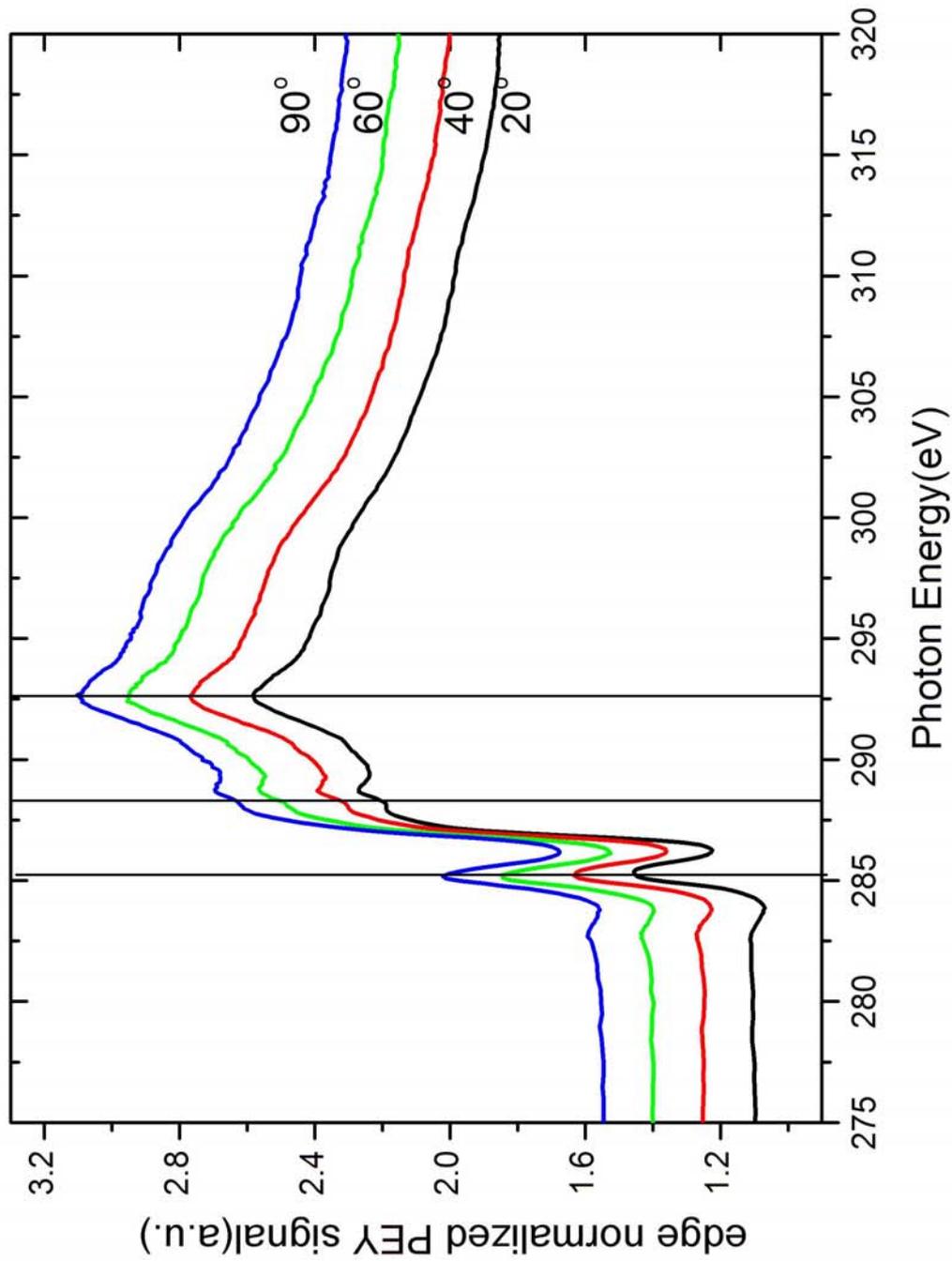


圖 4-24 $C_{1.4}H_{2.9}-Si(111)$ 角解析 NEXAFS 光譜

由這實驗結果，增加碳鏈的長度來增加分子間凡得瓦作用力的影響，並無法使分子的排列更為規則。在碳長鏈之後，我們換上有趣的分子；thiophene 分子具有優良的電洞傳導性，是目前分子電子學所長運用的熱門物質之一；因此，我們以同樣的方式，改將 thiophene 分子鍵結在矽表面上，期望 thiophene 藉由彼此 π 軌域的相互作用，可以具有較為有序的排列位向。

4.6 以 thiophen-2-yl-magnesium bromide 製備的 thiophen-2-yl-Si(111)樣品

製備後的樣品經 STM 的測量，在大範圍的影像中(圖 4-25)，雖然影像較為模糊，但仍有大小在 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 以上的平台，與氫化矽表面沒有太大的差異，這說明了 H-Si(111)的表面與 thiophene 反應後，仍保有非常平整的表面型態。但在小範圍的影像掃描中(圖 4-26)，我們還是沒有辦法觀測到鍵結在表面上的 thiophene 具有有序的規則結構。

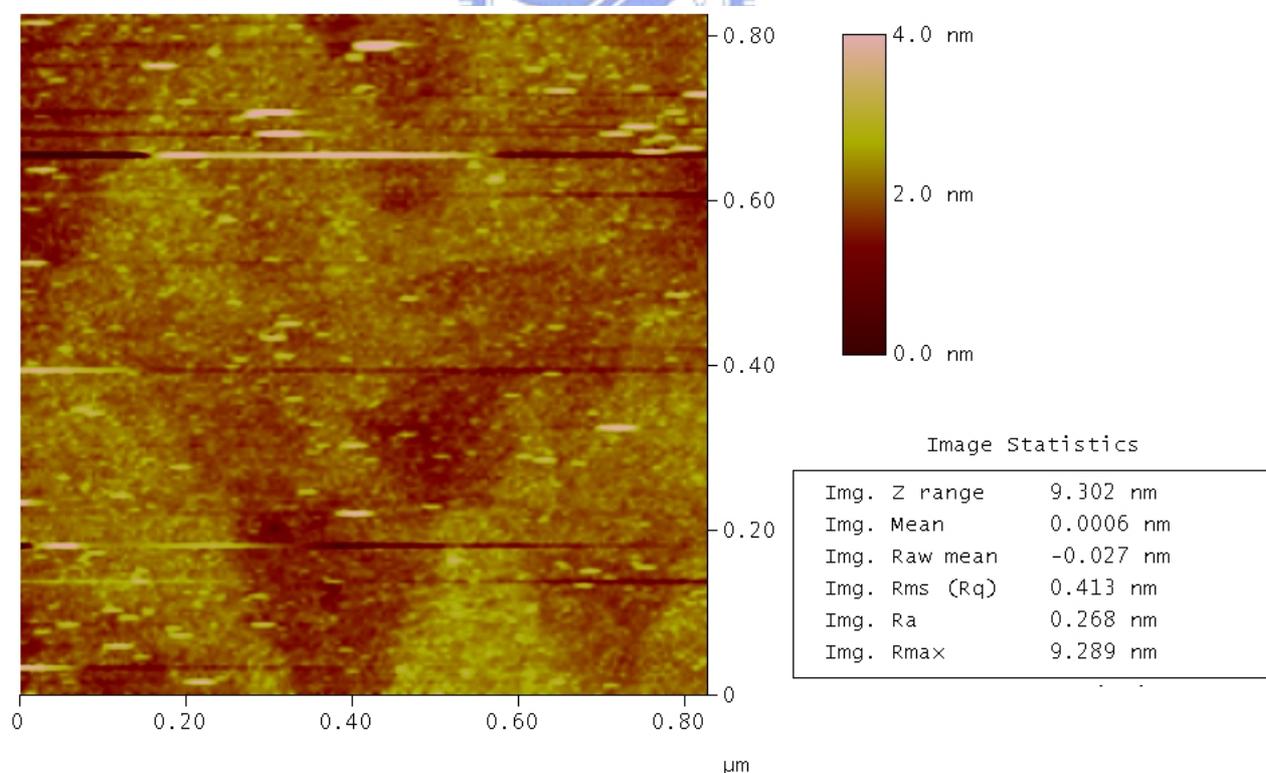


圖 4-25 thiophen-2-yl-Si(111)的大範圍 STM 掃描影像與平整度分析

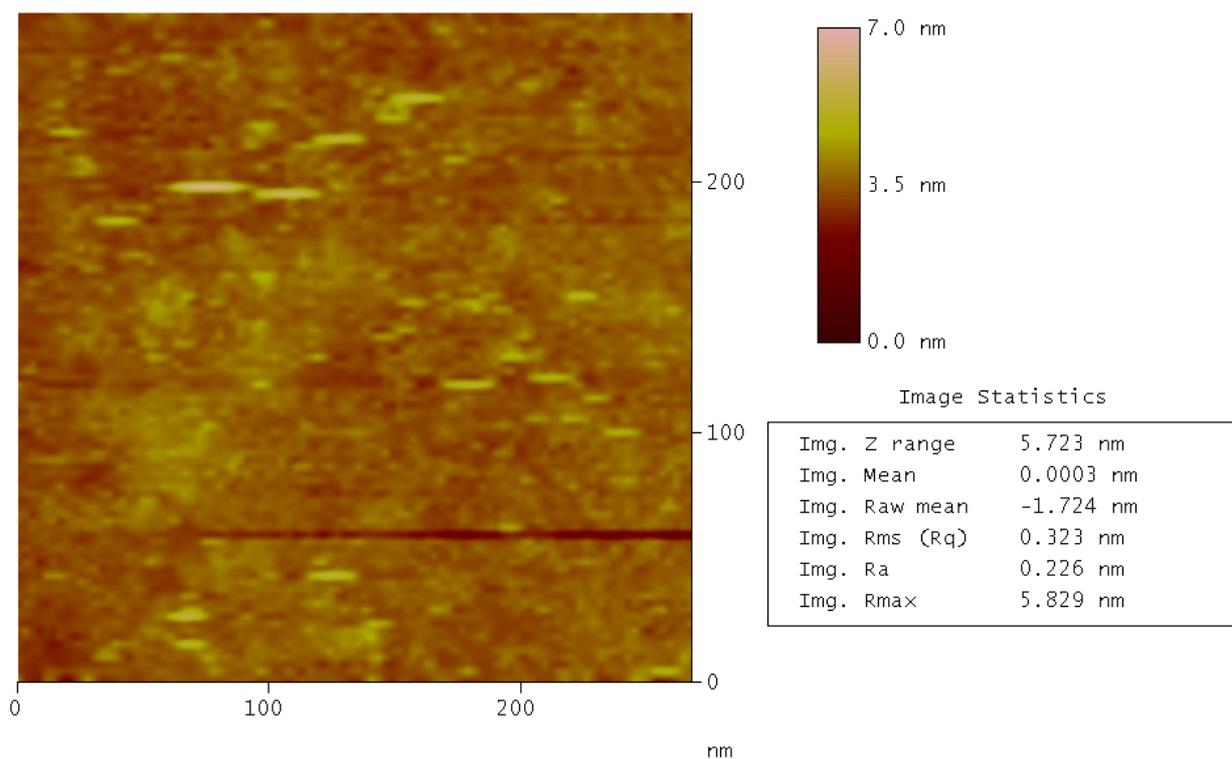


圖 4-26 thiophen-2-yl-Si(111)的小範圍 STM 掃描影像與平整度分析

在入射光能量 320 eV 的大範圍能譜中(圖 4-27)，除了 Br 3d 的訊號較強之外，其他部分皆與 $C_5H_{11}MgBr$ 一致；但在高解析度的 C 1s 能譜中(圖 4-28)，因為四個碳皆屬芳香環上的碳，其化學環境的差異受到芳香環 π 軌域共振的影響而變得不顯著，因此在不同角度的能譜中，我們只能看到一種碳的組成。改以 130 eV 的入射光作 Si 2p 的高解析度能譜(圖 4-29)後，Si 2p 譜線的分析同 $C_5H_{11}MgBr$ ，但 Si-Br 訊號較強，可以從大範圍能譜獲得驗證。

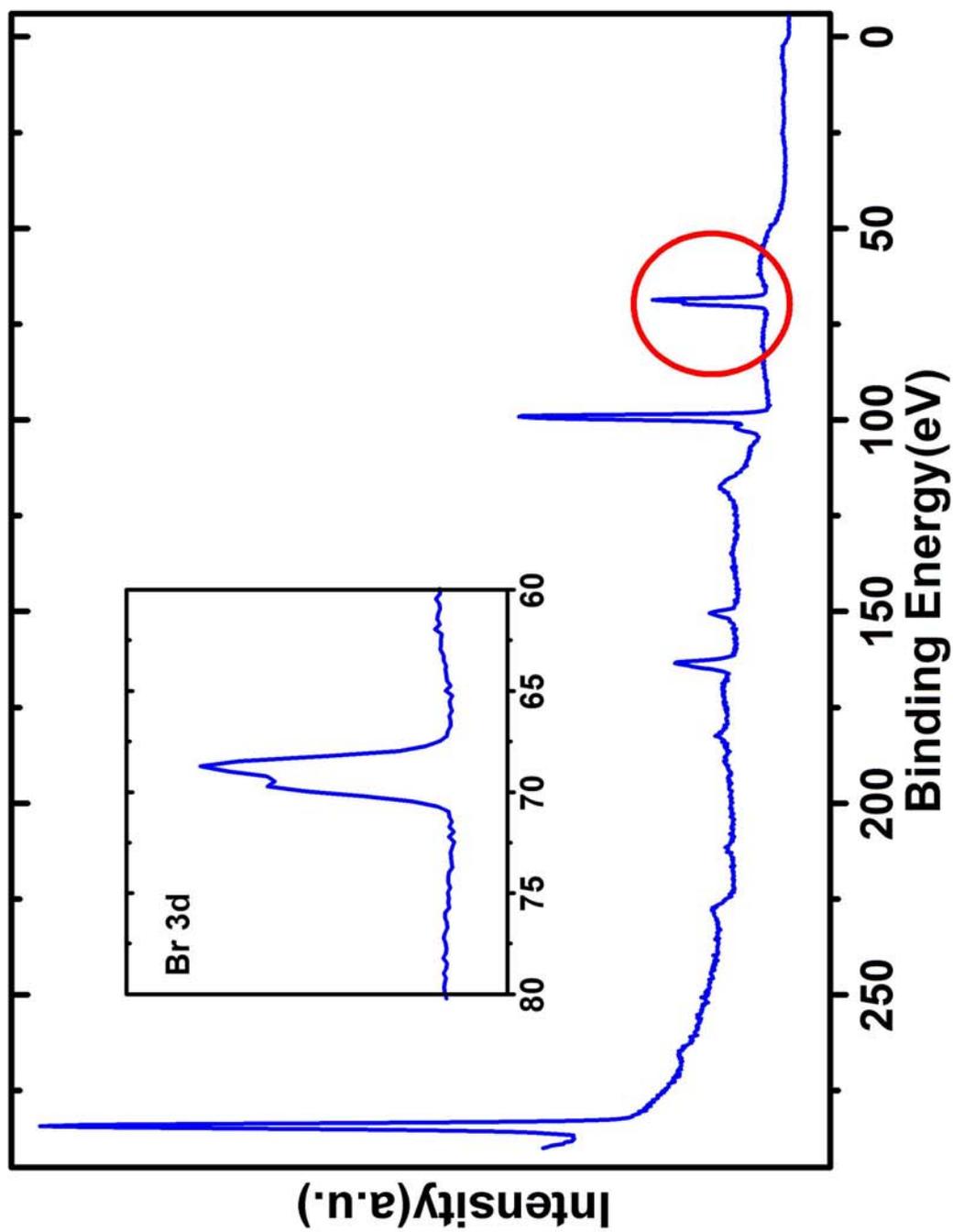


圖 4-27 thiophen-2-yl-Si(111)的 XPS 大範圍能譜，入射光能量 320 eV

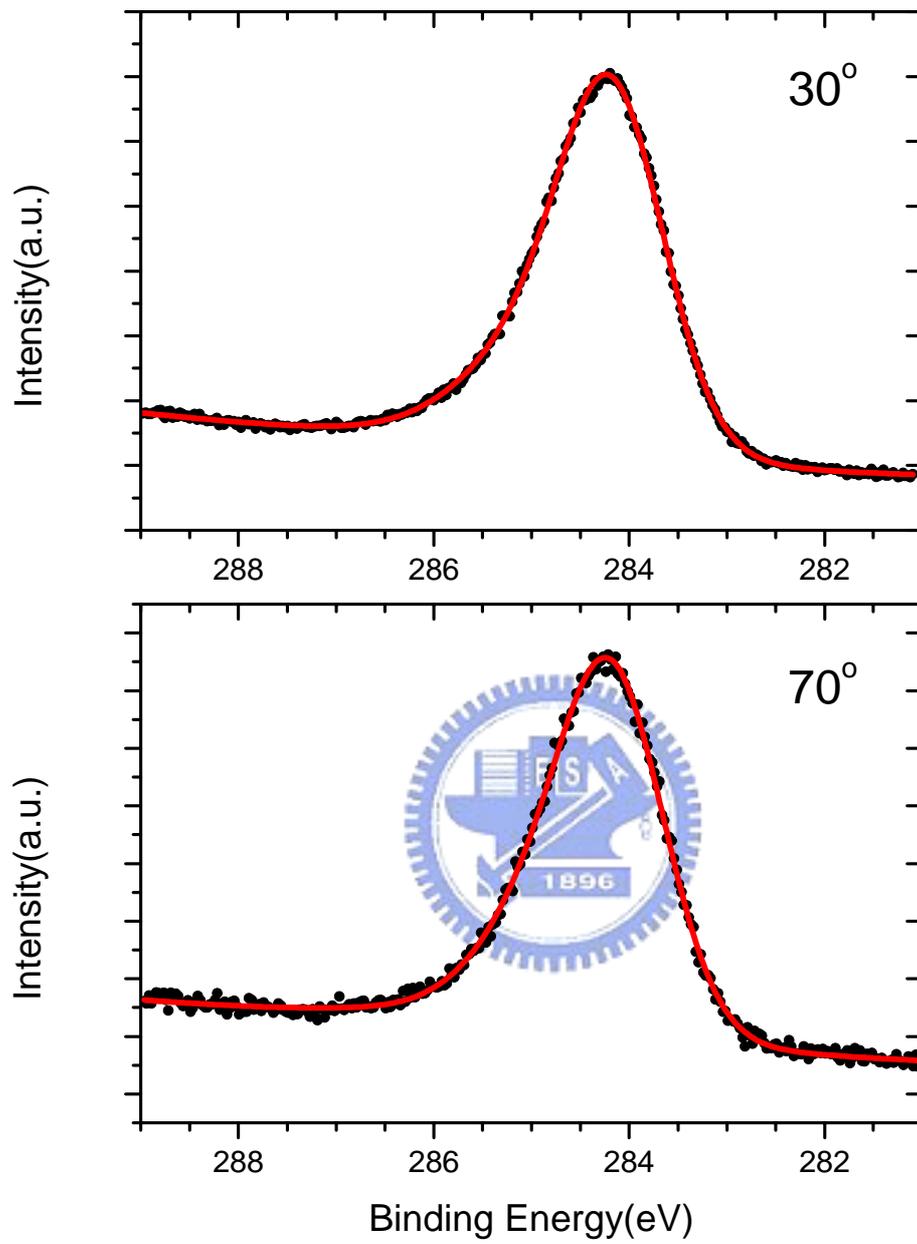


圖 4-28 thiophen-2-yl-Si(111)的 C 1s 高解析度能譜，入射光能量 320 eV

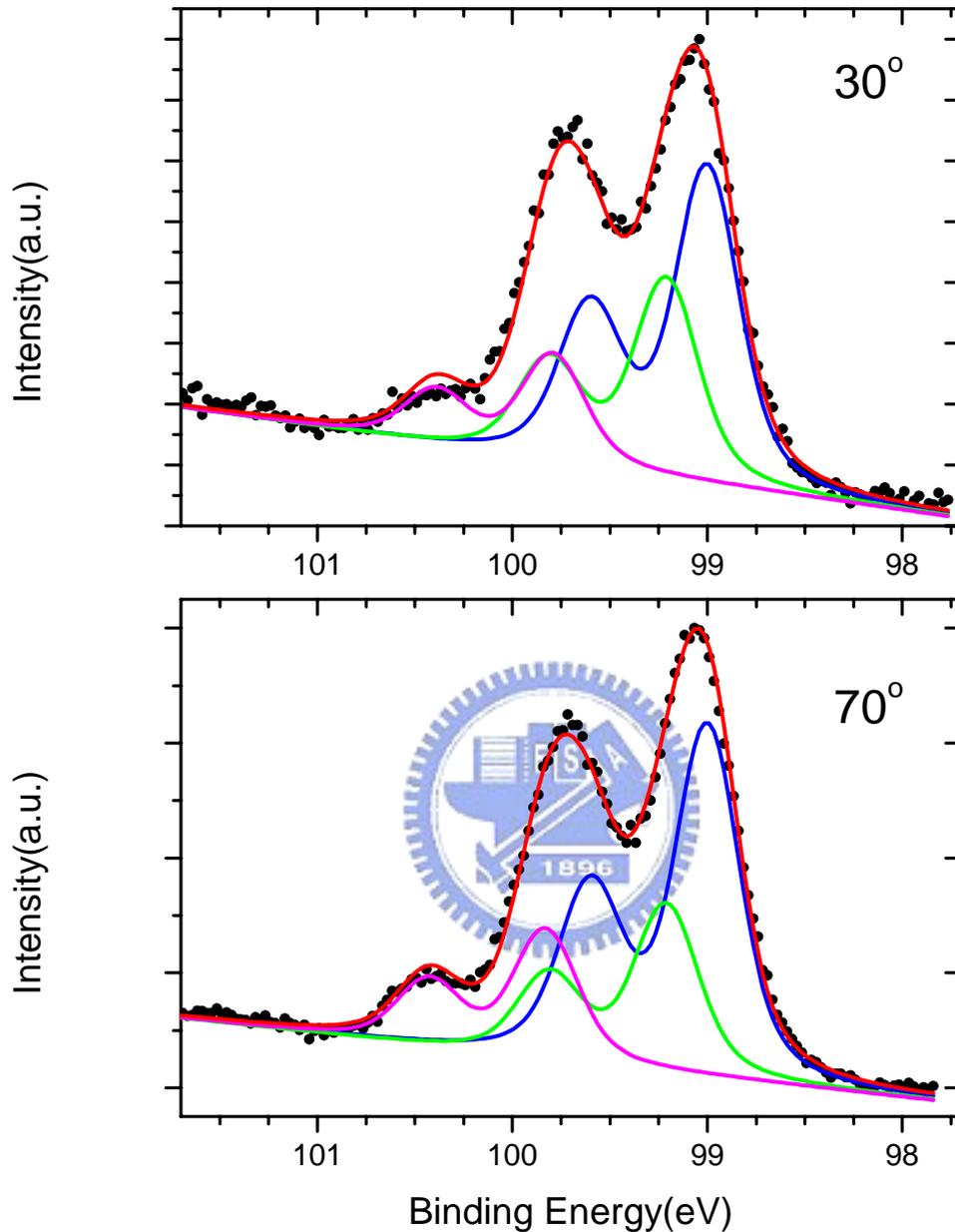


圖 4-29 thiophen-2-yl-Si(111)的 Si 2p 高解析度能譜，入射光能量 130 eV

NEXAFS 光譜中，因為 C 1s 電子被激發到芳香環的 π 反鍵結軌域的能量，與 $\sigma^*_{\text{C-Si}}$ 的能量相同，因此相較於之前長碳鍊樣品的吸收光譜，284.5 eV 的譜線的強度高出許多。除此之外，芳香環的碳與碳長鍊的碳的能階分布也有很大的差異，從 thiophene 的吸收光譜中，edge jump 之後有許多複雜

的譜線散佈可以窺見其複雜的程度。而在角解析度光譜中(圖 4-30)，與 $C_{14}H_{29}-Si(111)$ 一樣難以分辨各個角度間的差異，所以難以從 NEXAFS 光譜中得到鍵結角度的相關資訊。



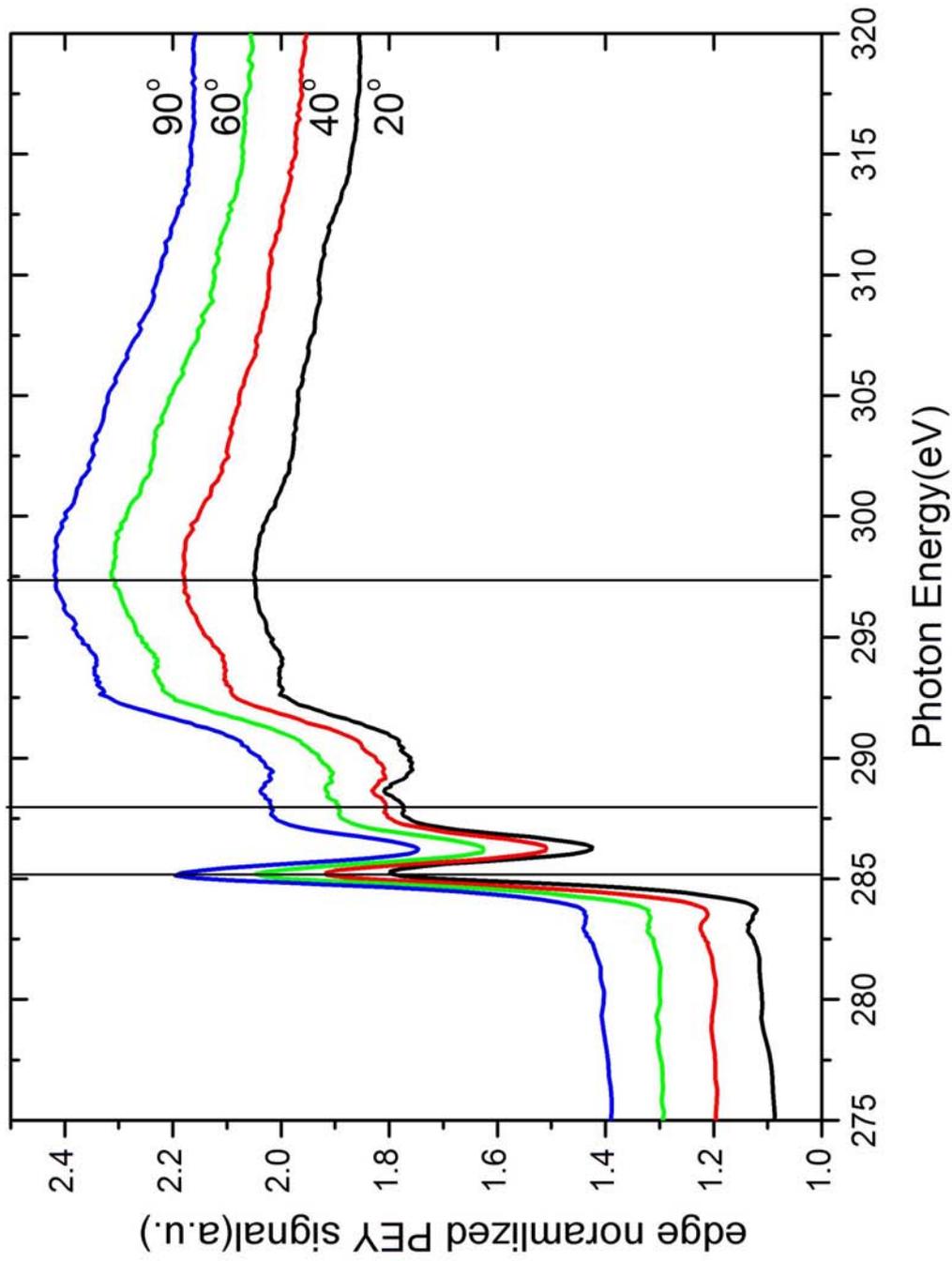


圖 4-30 thiophen-2-yl-Si(111)的 NEXAFS 角解析光譜

第五章 結論

1. 將經過 RCA 清洗過的矽單晶片在除氧的環境下浸泡除氧的 40% 氟化銨溶液 7 分鐘，即可得在原子尺度下平坦的氫化矽表面；在 STM 的觀測下可以看到 200 nm 以上的平台存在，台階與台階之間為一個矽原子高；但氫化矽表面不可暴露在大氣環境下過久，否則表面會形成二氧化矽，對後續實驗造成干擾。
2. 將氫化矽表面置入 Grignard 試劑中，以 90°C 加熱 20 小時即可製成分子單層膜；在本實驗中包含 C₅H₁₁-Si(111)、C₁₀H₂₁-Si(111)、C₁₄H₂₉-Si(111) 與 thiophen-2-yl-Si(111)。製備完成的樣品在 STM 的觀測下具有與氫化矽表面相似的型態，所以此製備方法並不會對表面型態造成改變。在 XPS 的測量中，我們可以精確的分辨基材與表面薄膜的組成，其中包含：矽基材、與矽表面鍵結的碳、和最外層的碳鏈分子。完整的分析 XPS 能譜之後，我們可以判斷 Grignard 試劑在脫去 MgX 之後，取代氫化表面上的氫，而鍵結在表面的矽上，在矽單晶表面製成有機分子單層膜；而矽表面也殘留有微量的鹵素鍵結在矽表面造成干擾。
3. NEXAFS 光譜中，我們發現各個吸收峰與文獻中所標定的位置相近，而進一步的角解析光譜分析中，薄膜的分子排列位向並不是特別完善，似因分子排列零亂而造成角解析光譜間的變化不顯著。但從 XPS 的結果可得知分子單層膜的潔淨度沒有問題；另外 STM 的結果也顯示基材的平整性在整個實驗步驟中，皆控制在原子尺度內；因此，我們對於未能製成高度有序(ordered)的分子單層膜的結果感到失望。
4. 推測未能成功製成有序的分層單層膜的主要原因是因為分子間的凡得瓦間距(~5Å)與基材中矽-鍵間距(3.84 Å)過大，使得分子在機材表面的成長不能滿足晶格匹配(lattice match)條件；而詳細的原因則有待進一步的

探討。



第六章 參考資料

1. Boukherroub, R.; Morin, S.; Bensebaa, F.; Wayner, D. D. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3831
2. Cicero, R. L.; Wagner, P.; Linford, M. R.; Hawker, C. J.; Waymouth, R. M.; Chidsey, C. E. D. *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 904
3. Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631
4. Linford, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145.
5. Wagner, P.; Nock, S.; Spudich, J. A.; Volkmuth, W. D.; Chu, S.; Cicero, R. L.; Wade, C. P.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *J. Struct. Biol.* **1997**, *119*, 189
6. Buriak, J. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102(5)*, 1271
7. Geiger, F.; Stokdt, M.; Schweizer, H.; Bauerlu, P.; Umbach, E. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922.
8. Ostoja, P.; Guerri, S.; Rossini, S.; Servidori, M.; Taliani, C.; Zamboni, R. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 447.
9. Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647.
10. 洗鼎昌. *神奇的光-同步輻射*; 牛頓出版股份有限公司, **1999**
11. Chang, C. T.; Tsang, K. L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **2001**, *467-468*, 586
12. Vickerman, J. C. *Surface Analysis-The Principal Techniques*, John Wiley and Sons **1997**
13. Stohr, J. *NEXAFS spectroscopy*, Springer-Verlag **1992**
14. 林鶴南, 伍秀菁, *儀器總覽*, 汪建民主編; 中國材料科學學會:新竹市, **1998**, *6*, 29
15. Digital Instruments Veeco Metrology Group, *Scanning Probe Microscopy Training Notebook Version 3.0*, 004-130-000 Standard Issue
16. Skoog, Holler, Nieman, *Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, **1997**
17. Ishizaka, A.; Shiraki, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133(4)*, 666
18. Wade, C. P.; Chidsey, C. E. D. *Physics Letters* **1997**, *71(12)*, 1679
19. Fabre, B.; Lopinski, G. P.; Wayner, D. D. M. *J. Phy. Chem. B.* **2003**, *107*, 14326
20. Zharnikov, M.; Frey, S.; Heister, K.; Grunze, M. *Journal of Electron*

- Spectroscopy and Related Phenomena* **2002**, 124, 15
21. Outka, D. A.; Stöhr, J.; Rabe, J. P.; Swalen, J. D. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 88(6), 4076
 22. <http://www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp/xanes.htm>
 23. Yeh, J.-J. *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, AT&T Bell lab **1993**
 24. Chastain, J. *Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corporation **1992**
 25. Schertel, A.; Hahner, G.; Grunze, M.; Woll, Ch. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14(3), 1801
 26. Hennies, F.; Föhlisch, A.; Wurth, W.; Witkowski, N.; Nagasono, Mitsuru *Surface Science* **2003**, 529, 144
 27. Matsui, F.; Yeom, H. W.; Matsuda, I.; Ohta, T. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5036
 28. Jin, H.; Kinser, C. R.; Bertin, P. A.; Kramer, D.E.; Libera, J. A.; Hersam, M.C.; Nguyen, S. T.; Bedzyk, Michael J. *Langmuir* **2004**, 20, 6252
 29. Fischer, D.; Marti, A.; Hahner, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, 15(4), 2173
 30. Kinzler, M.; Schertel, A.; Hähner, G.; Wöll, Ch.; Grunze, M.; Albrecht, H.; Holzhüter, G.; Gerber, Th. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, 100(10), 7722
 31. Bockong, T.; James, M.; Coster, H. G. L.; Chicott, T. C.; Barrow, Kevin D. *Langmuir* **2004**, 20, 9227
 32. Terry, J.; Linford, M. R.; Chidsey, C. E. D. *Journal of Applied Physics* **1999**, 85(1), 213
 33. Webb, L. J.; Nemanick, E. J.; Biteen, J. S.; Knapp, D. W.; Michalak, D. J.; Traub, M. C.; Chan, A. S. Y.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109(9), 3930
 34. Bagus, P. S.; Weiss, K.; Schertel, A.; Wöll, Ch.; Braun, W.; Hellwig, C.; Jung, C. *Chemical Physics Letters* **1996**, 248, 129
 35. Kondoh, H.; Nambu, A.; Ehara, Y.; Matsui, F.; Yokoyama, T.; Ohta, T. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 12946
 36. Püttner, R.; Kolczewski, C.; Martins, M.; Schlachter, A.S.; Snell, G.; Sant'Anna, M.; Viefhaus, J.; Hermann, K.; Kaindl, G. *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 361