

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

以 NEXAFS 和 AFM 對五環素分子在經刷膜處理
十八烷基三氯矽烷薄膜分子位向取向之研究



**NEXAFS and AFM Characterization of Pentacene
Grown on Ultrasmooth OTS Thin Films with
Orientation Order Assisted by Rubbing**

研究生 張仲翔

指導教授 楊耀文 博士

中華民國九十六年七月

以 NEXAFS 和 AFM 對五環素分子在經刷膜處理十八烷基三 氯矽烷薄膜分子位向取向之研究

學生：張仲翔

指導教授：楊耀文 博士

國立交通大學應用化學所

摘要

本論文可分為三部份，第一部份使用原子力顯微技術、同步輻射光 X 光電子能譜與近緣 X 光吸收細微結構光譜研究十八烷基三氯矽烷 (n-octadecyltrichlorosilane) 在矽(100)基材的自組裝薄膜系統，探討在不同製備條件下分子薄膜表面形貌、薄膜化學組成與表面分子排列取向的變化。我們亦透過機械刷膜方式來試圖改變表面形貌與分子排列取向，實驗結果顯示十八烷基三氯矽烷分子可透過刷膜方式來改變其表面形貌與分子排列傾角，但並無特定排列方向，在不同成長條件下刷膜影響到 X 光電子能譜結果。對於另一分子 4-phenylbutyltrichlorosilane 也是利用同樣的技術來了解刷膜對於自組裝薄膜的影響。

第二部分研究的系統為在超高真空環境下蒸鍍五環素分子於自組裝薄膜上，研究以不同處理條件下的 OTS 薄膜（刷膜與無刷膜）對五環素薄膜的表面形貌與分子位向取向的影響。結果顯示五環素薄膜的表面形貌與 OTS 是否經過刷膜處理有相當大的關係。在未經刷膜處理的 OTS 薄膜基材上，五環素分子以獨立堆疊方式成長為山丘狀形貌。在經刷膜處理的 OTS 薄膜基材上，五環素分子以層狀排列

成長高原狀的表面形貌。並且研究五環素分子的位向取向也與薄膜的厚度是否有密切的關係。

最後一部分，我們以對五環素薄膜與自組裝 OTS 薄膜的瞭解作為基礎，試作有機場效電晶體。經由量測場效電晶體的閘極電壓與電流關係結果可得出五環素薄膜的電洞傳導率。明顯地，以刷過的 OTS 薄膜為基材所製作出的五環素薄膜的電洞傳導率高 3 個數量級(未經刷膜處理薄膜基材五環素電洞傳導率 $6.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; 經刷膜處理薄膜基材五環素電洞傳導率 $6.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)與五環素表面形貌缺陷多寡息息相關。



NEXAFS and AFM Characterization of Pentacene Grown on Ultrasmooth OTS Thin Films with Orientation Order Assisted by Rubbing

Abstract

The present thesis is divided into three parts. The first part discusses using AFM, XPS and NEXAFS to study the self-assembled molecular films of n-octadecyltrichlorosilane (OTS) on oxidized Si(100). The employed techniques provide the information about the morphology, electronic structure and molecular orientation of OTS thin films. We also studied how the morphology and molecular orientation of OTS thin films could be modified by rubbing. The result shows that the morphology and tilt angle of carbon chain of OTS can be changed by rubbing. However, no conclusive evidence of molecular alignment along a particular azimuth owing to the rubbing action can be found from azimuthal angle dependence NEXAFS scan. XPS data are also found to be useful in gauging the radiation damage in OTS films associated with prolonged data acquisition. In the same way, we also studied the possible molecular alignment effect induced by rubbing on 4-phenylbutyltrichlorosilane (4-PBTS) SAMs.

In the second part, we report on the pentacene thin films vacuum-deposited on the OTS films prepared under different conditions that include monolayer and multilayer respectively treated with and without rubbing. The morphologies of pentacene thin films are found to be sensitively dependent on the substrate condition. The AFM imaging reveals a hill-like growth of pentacene on the unrubbed OTS and a tabletop growth of pentacene on the rubbed OTS. Moreover, the NEXAFS data indicate that the tilt angle of pentacene molecules evolves with the pentacene film thickness.

In the last part, we present the fabrication of organic field effect transistor (OFET) based on the information gained from studying pentacene thin films on the OTS. The mobility of pentacene was obtained by evaluating the OFET characteristics containing how the drain current varies with source-drain bias voltage at various set of gate voltage. Pentacene mobility grown on the rubbed-OTS substrate is significantly higher by three-order-of-magnitude than that on the unrubbed-OTS substrate. (6.35×10^{-5} vs. $6.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The mobility data seem to bear some relationship with the morphology of pentacene.

致謝

碩士班生活在這份論文完成的同時也告一段落。兩年的時間並不長，但卻足夠可以讓人對一個全然陌生系統到熟練的操作取得數據，足夠讓人由完全零到完整架設起一套真空系統，足夠讓人對表面科學有相當的認識與瞭解，足夠讓人設計並且製作場效電晶體。這些經歷與訓練豐富了我的碩士班生活。

首先感謝楊耀文老師，在生活上與課業上的啟迪與教誨使我受益良多，尤其在碩士求學過程中經歷真空系統組裝提升學生動手能力並且鼓勵學生自行設計與製作，這些過程豐富了我的碩士生活。感謝范良任學長在實驗過程中在許多細節上的指導與建議才使我減少許多不必要的犯錯，因此順利完成實驗。感謝林楹璋、洪文彥學長在實驗傳承與生活上的幫助，使我在最短時間內熟悉實驗系統。感謝國科會及國家同步輻射研究中心提供設備及補助。感謝交通大學應用化學系許千樹教授實驗室提供刷膜設備；中央研究院化學所陶雨台教授、翁守正學長及扈蔚山學長在有機場效電晶體製作過程給予建議與提供電性量測；國家同步輻射研究中心許伯淵博士與蔡元浩學長協助製作有機場效電晶體，李耀昌博士與黃佩瑜學姐在實驗過程中的協助。感謝許千樹博士與陶雨台博士在口試與論文上給予指導與建議，使本論文更加嚴謹完備。

還要感謝實驗伙伴震東，在上光時互相幫忙並且打氣加油，助理志錦、倩宜處理實驗前製工作與論文校正修改，沒有你們的支援這份論文無法如此順利完工。新進學弟詠全、伯鼎包容我在論文寫作與口試準備過程中的煩躁。還有室友朝陽當我心情的垃圾桶尤其當我半夜

做完實驗回到寢室發現其實我並不孤單。同學聖豐陪我走過人生的低潮與生活上許多的幫助。還有更多同學及朋友們，因為有你們使我生命更加豐富。

感謝我的家人給予我最大的支持，有你們作為後盾我才能無後顧之憂的完成學業。感謝女友雅如這兩年的陪伴與包容，因為有妳使我生命更添精彩。最後，將本論文獻給最敬愛的老爸。在求學的過程中，您都是我的最大支持者，因為有您的鼓勵與支持使我勇往直前。雖然您身已離世，但那份堅持與努力將永留我心中。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	iv
目錄	vi
圖目錄	x
表目錄	xix
第一章 序論	1
1.1 有機半導體(Organic semiconductor)簡介	1
1.2 場效電晶體(field effect transistor FET)簡介	4
1.3 有機單層膜	6
1.4 研究動機與目的	9
第二章 實驗藥品、儀器設備及實驗技術背景原理	11
2.1 實驗藥品	11
2.2 實驗儀器	12
2.3 同步輻射光	13
2.4 X 光光電子能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, 簡稱 XPS) 原理	16
2.5 近緣 X 光吸收細微結構光譜 (Near-Edge X-Ray Absorption	

Fine Structure, 簡稱 NEXAFS).....	19
2.6 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, 簡稱AFM)原理...	25
2.7 場效電晶體原理	28
2.7.1 電晶體簡介	28
2.7.2 場效電晶體工作原理	30
2.7.3 場效電晶體電流與電壓關係	33
第三章 實驗步驟與實驗技術數據處理	36
3.1 RCA-clean Si(100)	36
3.2 矽表面自組裝單層膜成長	37
3.3 刷膜技術	39
3.4 超高真空與樣品傳送	40
3.4.1 超高真空實驗系統	40
3.4.2 超高真空的達成	42
3.4.3 真空樣品傳送	43
3.5 真空蒸鍍	44
3.6 校正真空蒸鍍速率	44
3.7 NEXAFS 量測原理簡述	45
3.8 NEXAFS 實驗技術說明	51
3.9 XPS 實驗方式與數據分析	55

3.10 NEXAFS 數據分析方式	55
3.11 AFM 實驗方式	56
3.12 有機場效電晶體製作與量測	58
第四章 實驗結果與討論	61
4.1 蒸鍍速率	61
4.2 原子力顯微結果	64
4.2.1 矽晶片表面處理結果	64
4.2.2 OTS 自組裝薄膜結果與最佳製備條件	67
4.2.3 經刷膜處理的 OTS 自組裝薄膜 AFM 觀測結果	74
4.2.4 真空蒸鍍五環素分子 AFM 影像	78
4.2.5 4-Phentylbutyltrichlorosilane 結果	82
4.2.6 AFM 影像觀察與分析結果整理	85
4.3 NEXAFS 結果	87
4.3.1 無水環境下成長的 OTS 自組裝薄膜分子位向	88
4.3.2 有水環境下成長的 OTS 自組裝多層膜分子位向	92
4.3.3 經刷膜處理 OTS 自組裝薄膜分子位向	98
4.3.4 經刷膜處理 OTS 自組裝多層膜分子位向	101
4.3.5 厚層五環素分子位向	104
4.3.6 薄層五環素分子位向	109

4.3.7 無水環境下成長4-PBTS自組裝薄膜結果	114
4.4 XPS能譜結果	124
4.4.1 OTS自組裝薄膜電子能譜結果	124
4.4.2 OTS自組裝多層膜電子能譜結果	128
4.4.3 蒸鍍五環素分子電子能譜結果	132
4.4.4 4-Phentylbutyltrichlorosilane電子能譜結果	136
4.5 有機場效電晶體試做結果	140
第五章 結論	143
第六章 參考資料	146



圖目錄

圖 1-1 分子晶體材料導電機制 (a) 帶傳導模式 (b) 電子跳躍導電 (c) 電荷密度波導電	1
圖1-2 常用p-type有機半導體分子結構	3
圖1-3 有機薄膜電晶體之載子移動率關係圖	5
圖1-4 自組裝分子結構與作用力示意圖	7
圖1-5 各類自組裝薄膜鍵結示意圖 (a) 脂肪酸離子鍵結 (b) 有機矽 烷高分子鍵(c)烷基硫醇共價鍵結	8
圖2-1 OTS、4-PBTS與五環素 (pentacene) 化學結構式	12
圖2-2 電子行經磁鐵圖	14
圖2-3 測得的電子動能與電子動能分析儀功函數的關係圖	16
圖2-4 電子起飛角與偵測縱深示意圖	19
圖2-5 (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	21
圖2-6 入射X光與分子角度關係圖	23
圖2-7 X光入射角與分子傾角的強度關係圖	23
圖2-8 X光吸收係數與X光入射角(θ)與分子傾角(α)的強度關係 圖	24
圖 2-9 X 光電場方位角 (Ψ) 與分子二重對稱面夾角 (δ) 的強度關係 圖	25

圖2-10 原子力顯微鏡之原理示意圖	26
圖2-11 各種場效電晶體結構示意圖 (a) 接面場效電晶體 (b) 金氧 半場效電晶體 (簡稱MOSFET)	29
圖2-12 MOSFET剖面圖與運作示意圖	30
圖2-13 金屬-絕緣氧化物-半導體材料介面位能示意圖	31
圖2-14 導電電子層 (反轉層) 產生示意圖 (a) 外加正電壓使電位能 改變，但未達臨界電壓。(b) 達到臨界電壓在半導體與絕緣 體介面產生導電電子層(反轉層)	32
圖2-15 場效電晶體運作時電流與電壓關係示意圖 (a) 線性關係 (b) 飽和電流與導電電子層夾止 (c) 飽和關係	33
圖2-16 場效電晶體電流與電壓關係	35
圖3-1 定向刷膜示意圖	39
圖3-2 定向刷膜設備裝置圖	40
圖3-3 超高真空實驗系統	41
圖3-4 超高真空腔體配置俯視圖(a)腔體上半部(b)腔體下半部 ...	42
圖3-5 歐傑電子的示意圖	46
圖3-6 NEXAFS實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較 ...	47
圖3-7 光束線X光強度與X光能量的影響示意圖	49
圖3-8 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	50
圖3-9 NEXAFS實驗裝置示意圖	51
圖3-10 電子產率偵測器構造示意圖與部分拆解照片	52
圖3-11 NEXAFS訊號接線流程圖	54
圖3-12 AFM探針放置圖	57
圖3-13 AFM儀器裝置圖	58
圖3-14 樣品固定槽、五環素蒸鍍罩與真空傳送套件裝置圖	60
圖3-15 樣品固定槽與金蒸鍍罩裝置	60
圖4-1 正辛硫醇在Au(111)上形成條紋相吸附示意圖	61
圖4-2 五環素分子在各種不同金表面排列方式示意圖	62
圖4-3 蒸鍍五環素時間與Au _{4f7/2} 強度比衰減比例與C1s特徵峰強度增加比例關係圖	63
圖4-4 未經處理的矽晶片表面AFM影像，矽晶片表面粗糙	65
圖4-5 經modified RCA處理的矽晶片表面AFM影像，矽晶片粗糙度下降	66
圖4-6 再經過piranha溶液加熱5小時矽晶片表面AFM影像，矽晶片表面平坦	66
圖4-7 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡1.5小時	67
圖4-8 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡84小時	68

圖4-9 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡7天	68
圖4-10 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48小時	69
圖4-11 OTS的AFM影像，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天	70
圖4-12 有大量水環境下OTS浸泡時間7天AFM結果	71
圖4-13 OTS在不同條件下成長機制(a)無水環境下(b)有水環境	73
圖 4-14 OTS 經刷膜處理的 AFM 影像，(a)無水 OTS 溶液浸泡 1.5 小時(b)無水 OTS 溶液浸泡 48 小時(c)無水 OTS 溶液浸泡 84 小時(d)無水OTS溶液浸泡7天	75
圖 4-15 OTS 經刷膜處理的 AFM 影像，(a)有水 OTS 溶液浸泡 3 天(b)有水 OTS 溶液浸泡 7 天	77
圖4-16 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間2分鐘 (a) 基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理	79
圖4-17 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間10分鐘 (a) 基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理	81
圖4-18 4-PBTS的AFM影像 (a) 無水4-PBTS溶液浸泡2天，未經刷膜處理(b)無水4-PBTS溶液浸泡2天，經刷膜處理	83
圖4-19 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間1分40秒 (a) 基材未經刷膜處理 (b) 基材經刷膜處理	84
圖4-20 OTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係	

(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48
小時90

圖4-21 圖4-20(a)中各傾角向量對 X光入射角強度關係圖。對不同傾
角 α 的分子軌域，其理論計算X光吸收強度與X光入射角度(θ)
的關係圖。 α 由表面法線起量， θ 為X光入射方向與表面的夾
角，也是X光電場與表面法線的夾角91

圖4-22 OTS自組裝多層膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關
係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸3
天93

圖4-23 OTS自組裝多層膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關
係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7
天94

圖4-24 (a)實線為X光正向入射Cd arachifate樣品表面的原始NEXAFS
圖譜，下半部虛線表示樣品中會隨著X光入射角度變化的特徵
峰譜線與edge jump，點線部分為虛線特徵峰與edge jump相加
結果(b)為原始圖譜中減去會隨著X光入射角度變化特徵峰與
edge jump部分，代表樣品中不會隨的入射角度變化而改變的
背景圖譜96

圖4-25 Cd arachifate在Si(111)上形成FB film的C-K edge NEXAFS 光

譜圖，方位角由 $\theta = 20^\circ$ 至 $\theta = 80^\circ$ ，此圖譜方位角在4.3.2小節後半部重有另行定義	97
圖4-26 OTS自組裝薄膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48小時	99
圖4-27 圖4-26(a)中各傾角向量對 X光入射角強度關係圖。其他說明請見圖4-21	100
圖4-28 OTS自組裝多層膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天	102
圖4-29 OTS自組裝多層膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7天	103
圖4-30 蒸鍍厚層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水OTS薄膜	107
圖4-31 蒸鍍厚層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無水OTS薄膜	108

圖4-32 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水OTS薄膜	111
圖4-33 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無水OTS薄膜	112
圖4-34 OTS薄膜與蒸鍍2分鐘五環素於OTS薄膜上NEXAFS比較圖	113
圖4-35 4-PBTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天	116
圖4-36 4-PBTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天	117
圖4-37 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水4-PBTS溶液浸泡2天	119
圖4-38 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無	

水4-PBTS溶液浸泡2天	120
圖4-39 4-PBTS薄膜與蒸鍍1.7分鐘五環素於4-PBTS薄膜上NEXAFS 比較圖	121
圖4-40 蒸鍍薄層五環素分子的 C-K edge NEXAFS差異光譜，基材為 未經刷膜處理無水4-PBTS表面。為圖4-37 (a) 中透過線性組 合分析之後扣除基材4-PBTS的貢獻所獲得的五環素分子差異 圖譜	122
圖4-41 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2 天 (a) 未經刷膜處理 (b) 經刷膜處理，光源狹縫25 μm	125
圖4-42 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2 天 (a) 未經刷膜處理 (b) 經刷膜處理，光源狹縫50 μm	126
圖4-43 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3 天 (a) 未經刷膜處理 (b) 經刷膜處理，光源狹縫50 μm	129
圖4-44 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7 天 (a) 未經刷膜處理 (b) 經刷膜處理，光源狹縫50 μm	130

圖4-45 蒸鍍薄層五環素的C 1s XPS峰配湊結果，基材薄膜條件為無水OTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光源狹縫50 μm	133
圖4-46 蒸鍍厚層五環素的C 1s XPS峰配湊結果，基材薄膜條件為無水OTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光源狹縫50 μm	134
圖4-47 4-PBTS的C 1s束縛能特徵峰配湊結果，樣品條件為無水4-PBTS溶液浸泡2天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光束線狹縫50 μm	137
圖4-48 蒸鍍薄層五環素的C 1s束縛能特徵峰配湊結果，基材條件為無水4-PBTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光束線狹縫50 μm	138
圖4-49 有機場效電晶體製做結果	141
圖4-50 無刷膜基材有機場效電晶體電流與電壓關係圖	141
圖4-51 刷膜基材有機場效電晶體電流與電壓關係圖	142

表目錄

表4-1 Si(100)表面AFM影像結果整理	85
表4-2 無水OTS溶液浸泡AFM影像結果整理	85
表4-3 有水OTS溶液浸泡AFM影像結果整理	86
表4-4 各種條件下OTS自組裝分子膜經刷膜處理AFM影像結果整理	86
表4-5 蒸鍍五環素分子AFM影像結果	86
表4-6 4-PBTS自組裝薄膜系列AFM影像結果整理	87
表4-7 整理在前幾小節各條件下OTS自組裝薄膜NEXAFS結果 ...	104
表4-8 整理在前幾小節各條件下蒸鍍五環素分子於OTS自組裝薄膜NEXAFS結果	113
表4-9 整理在此小節各條件下4-PBTS薄膜與蒸鍍五環素分子於4-PBTS薄膜NEXAFS結果	123
表4-10 OTS自組裝薄膜XPS能譜特徵峰配湊參數	127
表4-11 OTS自組裝多層膜XPS能譜特徵峰配湊參數	131
表4-12 蒸鍍五環素XPS能譜特徵峰配湊參數	135
表4-13 4-PBTS自組裝薄膜系列AFM影像結果整理	139

第一章 序論

1.1 有機半導體 (Organic semiconductor) 簡介

在1940年之後，對於分子晶體材料的導電性研究，已有幾種不同的型式傳導模式發表¹。例如了鍺 (Ge) 固體中未填滿分子軌域 (LUMO) 形成寬闊的導電帶 (Band-type conduction)，傳導效果極佳。另一個極端傳導方式在材料缺陷處電子藉由晶格震動造成電子位能變化跳躍導電 (conduction by hopping) 但導電效果並不好。導電效果介在之間則是一種特殊方式的傳導方式，例如蒽 (anthracene) 分子在形成晶體過程中因為分子與分子間距離縮短使得各自的電荷密度波 (charge-density wave) 相連，讓電子可以透過這些波來傳導¹，如圖1-1。

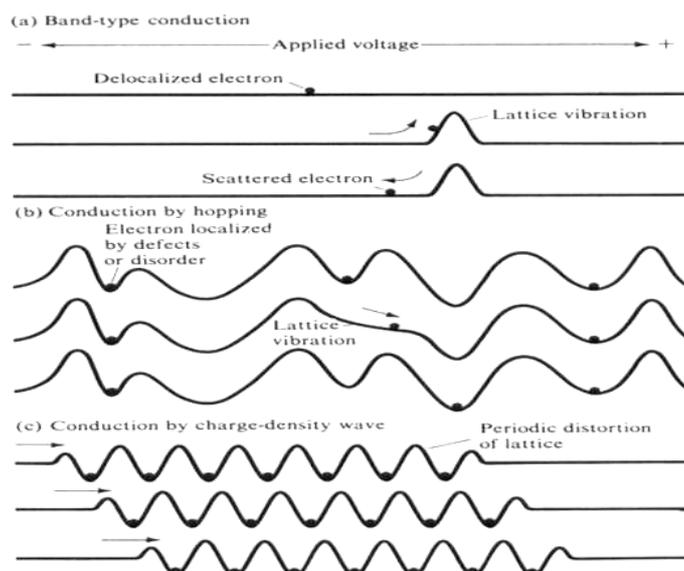


圖 1-1 分子晶體材料導電機制 (a) 帶傳導模式 (b) 電子跳躍導電 (c) 電荷密度波導電。¹

有機半導體 (organic semiconductor) 的概念在此時被提出並展開研究，在此時期對於有機半導體研究仍然在於可以形成晶體的有機物的研究，且缺少相關應用性的研究結果。1977年美國賓州大學 A. G. MacDiarmid；加州大學 A. J. Heeger 及日本筑波大學 Shirakawa 共同發現用碘摻雜的聚乙炔 (polyacetylene)，在室溫下之導電率提高了12個數量級²⁻⁴。他們的研究成果促進有機半導體分子的研究，因為除了有機物晶體之外高分子聚合物與有機薄膜也可能會有類似半導體的行為。尤其在室溫下導電率的提高對於應用在各種材料與元件上有相當大突破。過去十幾年來，有機半導體材料的研究與應用進展非常迅速，越來越多的光電產品開始選用有機分子做為基礎材料，因為其具有製作成本低、環保、輕巧及可撓曲性等傳統無機半導體材料所沒有的特性⁵，而且可針對電子材料需求設計分子，應用潛力十分廣泛。Alan J. Heeger、Alan G. MacDiarmid 和白川英樹 (Hideki Shirakawa) 三人在有機半導體材料研究發展上有極大的貢獻而獲得2000年化學諾貝爾獎。

有機半導體包括了共軛高分子與小分子有機固體，而這些有機半導體分子都具有一個或多個共軛 π 系統，因為在共軛 π 系統內的電子為非定域性 (delocalization) 地存在於分子系統間，這類電子的束縛能較一般 σ 電子為低。 π 電子容易會穿隧效應的產生，透過這些 π 電子存在讓部分有機化合物成為半導體材料。在應用方面，已有許多市面商品使用這些有機半導體材料，如有機發光二極體顯示器 (organic light-emitting diode display)、薄膜電晶體液晶顯示器 (thin film transistor liquid crystal display) 等⁶⁻⁹。

有機分子做為半導體材料雖然具有很多優點，但目前仍然有許多問題能未有效的解決，如有機半導體層與其它材料層之介面常會有缺

陷產生，這些缺陷會影響到整個元件的效能。因此如何能改善不同材料介面層之間的缺陷，則是目前研究有機半導體材料的重要目標。有許多文獻報導自組單層膜（self-assembled monolayers）¹⁰⁻¹¹具有修飾表面的功用，利用其自組裝單層膜（SAMs）來修飾介面。透過這類有修飾的介面來製造電子元件，會讓有機半導體材料的應用性更廣大。

現今常用的 p-type 有機半導體材料有五環素（pentacene）、對位六聯苯（*p*-hexaphenyl）、一硫二烯伍圈聚合物（ α -sexithiophene）及多環芳香烴化物（perylene）其結構如圖 1-2，可以發現其結構都有許多共軛系統來傳導電子，結構簡單不複雜有助於晶體的成長排列，使傳導電子效率較高。

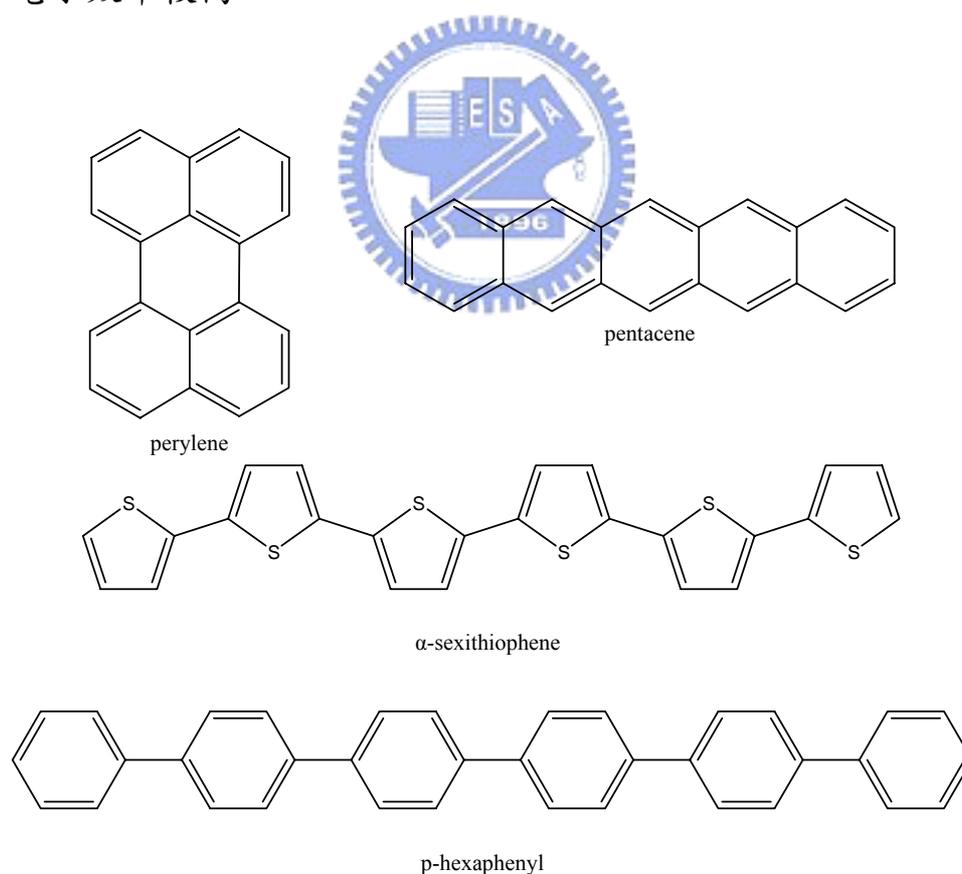


圖 1-2 常用 p-type 有機半導體分子結構。

1.2 場效電晶體(field effect transistor FET)簡介

1930年，場效電晶體(field-effect transistor，簡稱FET)概念首次被 Lilienfeld 所提出¹²。1947年，電晶體才被 Bardeen、Brattain、Shockley 等人在美國貝爾實驗室製造出來第一個具有放大電流效果的固態三極體。由於此三極體的結構特徵及電極的電流機制，因此取名為點接觸電晶體。1948年Shockley 再設計出結構上由兩個PN接面緊緊相鄰在一起的半導體元件—接面電晶體，其後來的成為半導體元件的主流。無機材料製作的電晶體有體積小與便宜的優點，取代真空管(Vacuum Tubes)成為第二代電腦的主要元件之一。另一種稱為金氧半場效電晶體 (metal-oxide-semiconductor filed effect transistor) 使用金屬、絕緣氧化物和半導體形成類似電容結構組成，由於材料及材料介面缺陷無法受到控制直到1960年才由Kahung 和Atalla 兩人製造出來¹³。

1970 年代提出使用有機半導體材料應用在場效電晶體的概念，1977 年的聚乙炔的導電度開啟了這類的研究²⁻⁴。1987 年 Koezuka 使用聚賽吩 (polythiophene) 高分子化合物來做有機薄膜電晶體 (thin film transistor TFT)，雖然其電子移動率 (mobility) 只有約 $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，但是已是使用有機半導體材料作為電晶體的先驅¹⁴⁻¹⁵。在這些有機分子之中最受到注目的就是五環素 (pentacene)，因為這分子的電洞移動率比其他材料高出許多，圖 1-3¹⁶。在 2002 年 Klauk 等人研究五環素作出最高電子移動率 ($= 3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 這種電子移動率已經可以媲美無結晶矽 (amorphous silicon)。因此五環素可說是現今最佳的有機半導體分子¹⁷。

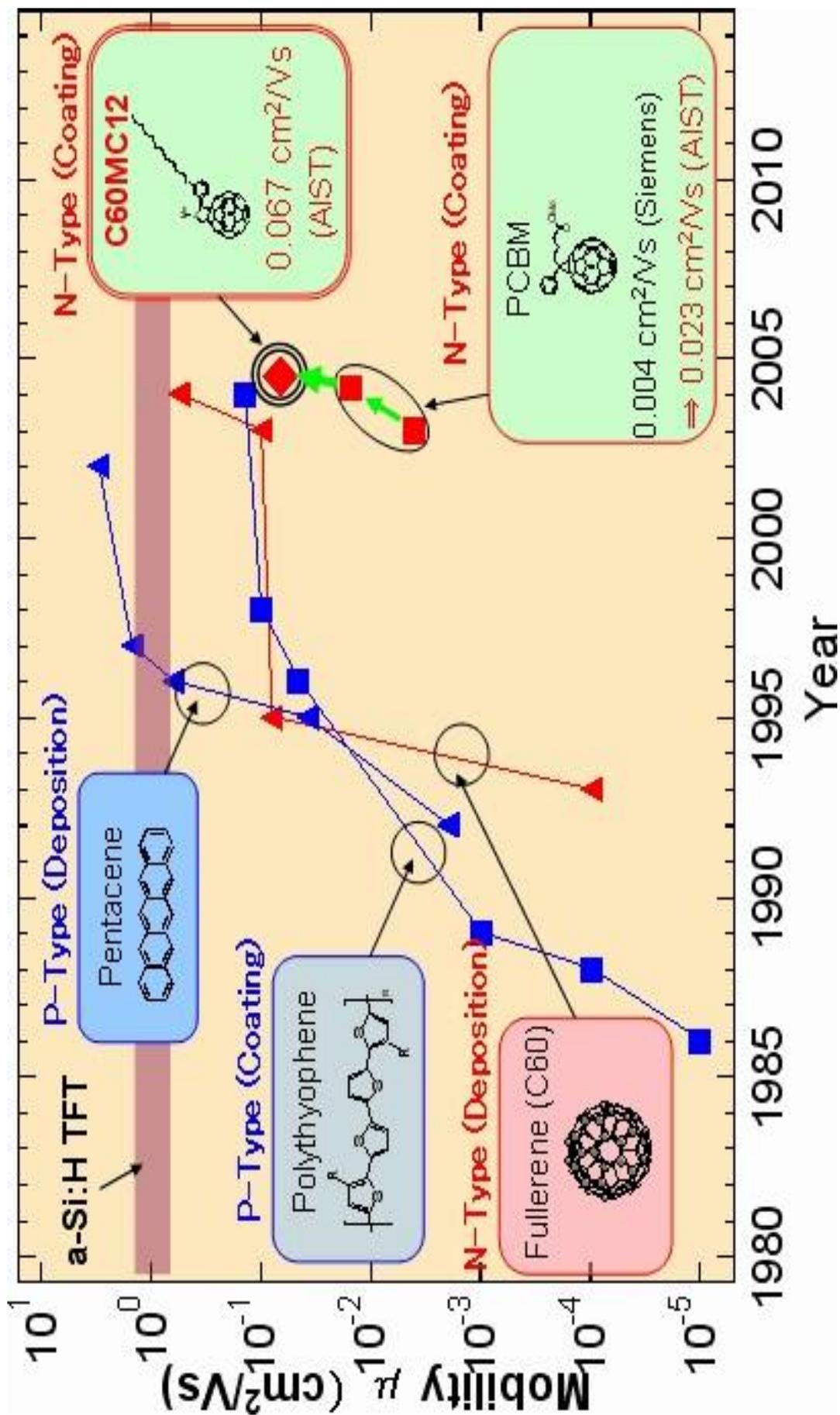


圖 1-3 有機薄膜電晶體之載子移動率關係圖。¹⁶

1.3 有機單層膜

有機單層膜依照形成方式不同可分為兩大類：LB 薄膜 (Langmuir-Blodgett film) 與自組裝單層膜 (self-assembled monolayer)。

1917年，Langmuir 利用雙親和性分子 (amphiphilic molecule) 同時具有親水和疏水特性在水—空氣介面上形成單分子薄膜¹⁸；Blodgett 在固態基板上研究有機酸分子單層膜。雙親和性分子 (amphiphilic molecule) 於水溶液與氣相界面透過機械力壓縮，可形成緊密規則的分子排列，並可將其轉移至固體基板，為製備分子單層與多層薄膜系統簡易而重要的方法。在他們兩人之後有許多的研究有機層膜的巨觀現象，如表面張力等。但對於有機分子如何形成有序的有機單分子膜仍然不夠了解。直到X-ray光電子能譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀與掃描探技術的發展，我們對於有機單層膜有更深入了解。由雙親和性分子所形成的有機薄膜廣泛存在於生物體中，生物細胞膜 (membranes) 和微胞 (micelles) 即為脂肪類雙親和性分子所組成的雙層結構^{10,19}。

自組裝單層膜發展比較晚，1946年，Zisman 發現界面活性劑在乾淨的金屬表面上可自行吸附形成單層膜²⁰。之後 Kuhn 利用三氯矽烷衍生物在親水性的玻璃上，也在表面形成單層薄膜²¹。1983年，Nuzzo和Allara將二硫化物 (dialkylsulfide) 吸附在金的表面上，發現此分子在金表面上會形成規則有序的單層膜結構²²。自此之後自組裝單層膜被大量且有系統的研究，確立分子如何在沒有外力的影響下自行做有序且規則的排列。這類膜薄形成特色在於分子排列緊密、有秩序，且製備非常簡便—通常是將基材表面直接浸入對基材表面有吸附能力化合物溶液中，或是將基材曝露在化合物蒸氣下。

自組裝分子結構通常可以分為三部份，以烷基硫醇與金表面為例，如圖1-4所示：第一部份為頭基（head group），這一部份的官能基會與特定基材表面有化學吸附作用。例如，硫醇官能基會與金的表面形成硫金化學鍵結，過程為放熱反應使得整個分子會穩定的存在於表面上。第二部份為長烷鏈，利用相鄰兩個長鏈之間的凡得瓦力（van der Waals force）行成有秩序且緊密排列的結構。若是分子有芳香環結構，其 π - π 堆疊作用力也會對排列結構或方向有貢獻。最後的第三部份為末端官能基（end group），此末端官能基會取代原本的表面，將會影響到表面能量與性質。例如，飽和烷基末端會形成疏水性的表面；若末端為磷酸根則會形成親水性表面。透過不同末端官能基分子可以使表面的性質有所變化，使得自組裝單層膜有很大的應用潛力。

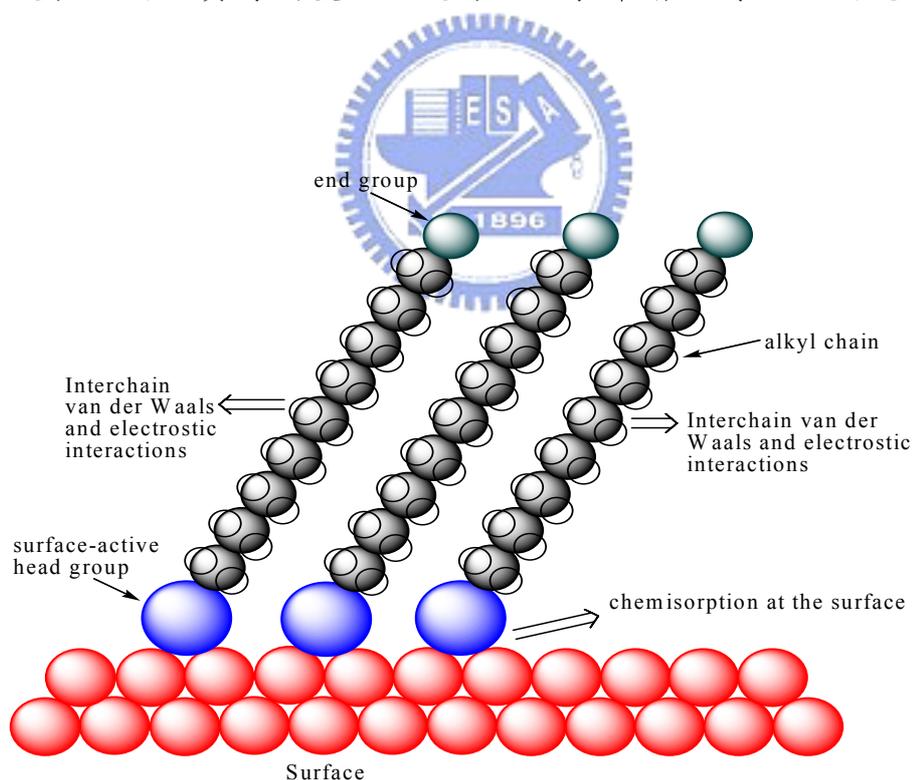


圖1-4 自組裝分子結構與作用力示意圖。

自組裝薄膜依形成鍵結的方式大致上可以分為三類：脂肪酸的離子鍵結、有機矽烷的高分子鍵及烷基硫醇的共價鍵結。如圖1-5 (a) 所示，脂肪酸吸附到金屬表面為自發性行為，主要的反應機制為酸鹼反應。當金屬表面形成一層氧化物時，其氧化金屬表面呈現鹼性表面，若將其浸泡在含有脂肪酸的溶液中時，便會進行酸鹼反應，而使得脂肪酸釋出一個質子，利用羧酸根和表面以離子鍵的型態鍵結。第二種分子單層膜，圖1-5 (b) 所示，烷基三氯矽烷與二氧化矽表面的水層反應形成了 Si-OH 鍵，藉著氫鍵與周圍羥基鍵結，其次脫去水分子，形成網狀結構的穩定單層膜。第三種分子單層膜，圖1-5 (c) 所示，烷基硫醇吸附於金上的自組裝分子薄膜，由文獻得知其反應機制應為：一開始 S-H 鍵的氧化加成反應，接著發生還原脫去反應，脫去一個氫原子，而留下 RS-Au 的共價鍵結¹⁰。

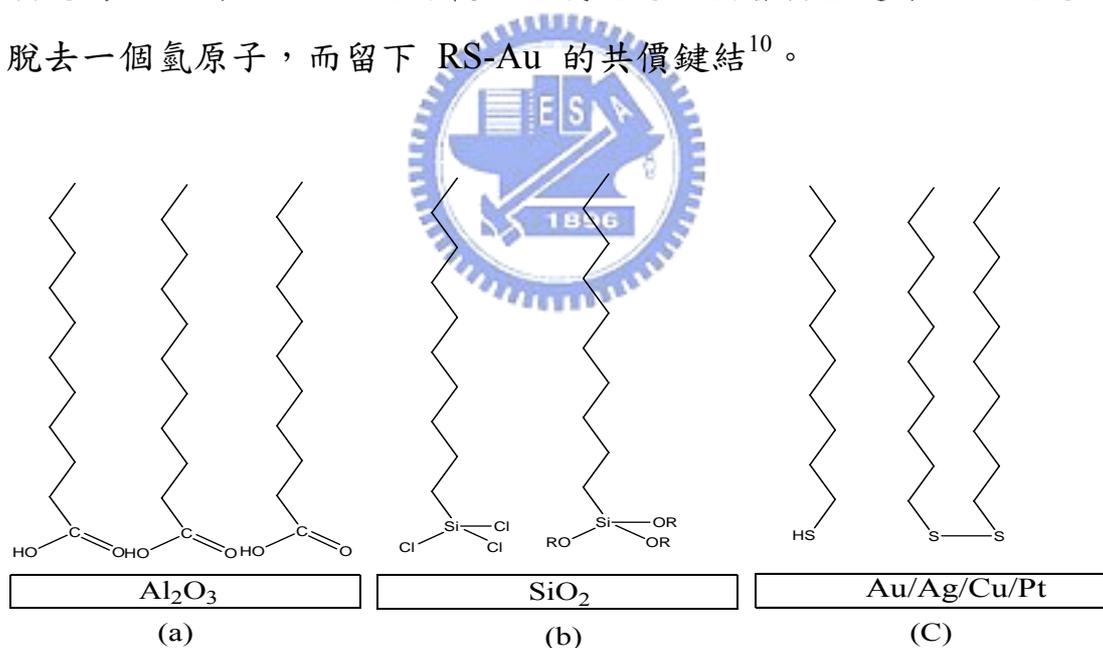


圖1-5 各類自組裝薄膜鍵結示意圖 (a) 脂肪酸離子鍵結 (b) 有機矽烷高分子鍵 (c) 烷基硫醇共價鍵結。

1.4 研究動機與目的

使用有機半導體分子製作元件時，基材與有機半導體分子介面決定了元件的良窳。若在良好的基材上成長出有規則性排列的有機半導體分子將可提高有機半導體分子的應用性。因此基材與有機半導體材料介面相關性的探討可以提供元件應用上的基本知識，藉此知識可設計出更具有應用性的元件。

在這次的實驗中，採用烷基三氯矽烷修飾矽晶片表面，在矽晶片表面形成自組裝薄膜作為基材。透過原子力顯微技術（AFM）研究自組裝薄膜成長條件與表面平坦度之間的關係，形成平坦的自組裝修飾表面作為後續研究樣品的基材。藉由同步輻射光源研究自組裝薄膜表面排列傾向與刷膜方向關係。最後分別在刷膜與無刷膜自組裝薄膜基材上真空蒸鍍五環素分子，研究五環素分子在不同表面所呈現的方向排列與蒸鍍之後表面形貌。藉由這一系列研究了解五環素分子在不同基材所呈現的形貌與性質。最後，因五環素為良好的有機半導體材料，使用此分子當作半導體製造出有機場效電晶體，同時量測電晶體的特性，研究電晶體電性是否受到基材影響。透過此一系列完整的研究可以了解刷膜對於自組裝薄膜排列與形貌影響，另外也可了解五環素分子在不同基材上分子堆疊排列方向，並依此了解電性與排列關係。

研究有機半導體材料性質可以直接應用於許多元件中，例如有機場效電晶體。雖然現今有機場效電晶體導電性不如無機電晶體佳（利用無機材料所製成的電晶體現已廣泛使用在電腦組件之中），但是有機場效電晶體的簡單與可撓性卻是無機電晶體所欠缺的。若能改善有機半導體分子載子傳導率將可使有機場效電晶體應用在更多更廣的

地方。因此在各種不同條件的基材（包含不同自組裝薄膜或刷膜）研究有機半導體分子在基材上排列形貌與電性的關係，期望可以改善有機半導體分子載子傳導率。



第二章 實驗藥品、儀器設備及實驗技術背景原理

2.1 實驗藥品

藥品	廠商	純度/規格
Si (100) 單晶片	Semiwafer	<i>n</i> type 0.1~0.2 Ω · cm ⁻¹
Si (100) 單晶片	偉斯	<i>n</i> ⁺ type 1~10Ω · cm ⁻¹ SiO ₂ 厚度 300 nm
四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)	Fluka	≥99.5%
甲苯 (toluene)	J.T.Baker	Low Water 99.5% Water < 10 ppm
異丙醇 (2-propanol)	J.T.Baker	電子級
五環素 (pentacene)	Acros	98%
十八烷基三氯矽烷 (n-octadecyltrichlorosilane 簡稱 OTS)	Acros	95%
4-phenylbutyltrichlorosilane (簡稱 4-PBTS)	Gelest	95%
硫酸	Fluka	95~97%
硝酸	Fluka	64~65%
鹽酸	Merck	35~37%

三氯乙烷	Merck	分析級
NH ₄ OH	Merck	20~30%
雙氧水	Fluka	30%
氫氟酸 HF	Merck	50%
丙酮	Echo	試劑級
甲醇	Merck	分析級
超純水	Millipore	18.2 MΩ · cm ⁻¹
氮氣	健仁	99.99%

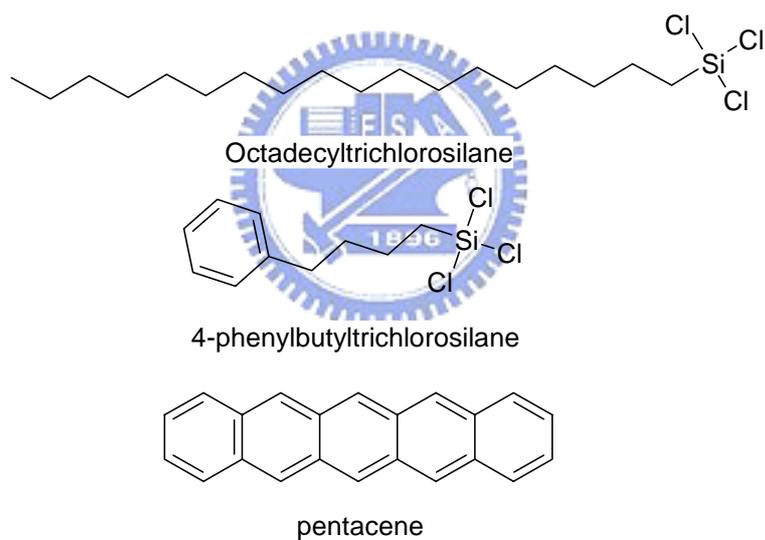


圖2-1 OTS、4-PBTS與五環素（pentacene）化學結構式。

2.2 實驗儀器

儀器設備	製造廠商
原子力顯微鏡（Atomic Force Microscopy）	Digital Instruments

4155C Semiconductor Parameter Analyzer		Agilent Technologies
同步輻射光源 (synchrotron radiation source)		同步輻射研究中心
超高真空表面科學實驗系統設備	機械幫浦 (mechanical pumps)	Alcatel
	離子幫浦 (ion pump) 與鈦昇華幫浦 (titanium sublimation pump)	Varian
	渦輪分子幫浦 (turbo molecular pumps)	Seiko Seiki 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

2.3 同步輻射光²³

在這份研究中使用國家同步輻射研究中心的同步輻射光作為 XPS 及 NEXAFS 實驗光源。同步輻射光在 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」，光源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。由電磁學理論，當帶電粒子運動速度或方向改變

時，為維持能量守恆會伴隨著電磁波發射。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，如圖 2-2。以國家同步輻射中心同步加速器為例，由注射器產生的電子束導入增能環中持續增加電子動能，當電子達到一定速度之後將電子束注射進入儲存環，電子在環中經過偏轉磁鐵或插件磁鐵影響偏轉同時沿切線方向產生同步輻射光源，再經過光束線設計所需光源波段導入實驗站。

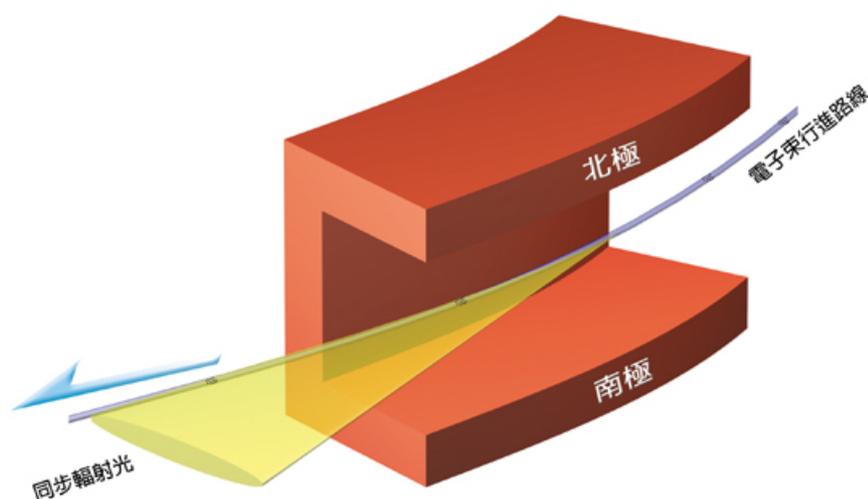


圖 2-2 電子行經磁鐵圖²³

國家同步輻射研究中心設計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插件磁鐵，例如增頻磁鐵或聚頻磁鐵。插件磁鐵使電子由原本偏轉一次變成多次偏轉因此同步輻射光的亮度可以提高一千倍以上。且在 2005 年十二月成功地將儲存環改成「恆定電流累加注射運轉」，透過定時（每分鐘）且微量（1~3 毫安培）補充電子束至儲存環，維持恆定的儲存電流（300 毫安培）。恆定電流運轉可提高平均光通量並且維持加速器熱負載的恆定。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、選取特定波長後，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²⁴ 進行，此光束線為可調變能量範圍廣，由六種不同的球形光柵使光源能量可在低能量 (15~150 eV) 與高能量 (130~1500 eV) X 光範圍內變換。

同步輻射光具有傳統靶材 X 光所不及的優點：

1. 具有很高的光通量。
2. 具偏光性 (polarization)。
3. 時間脈波結構。
4. 準直性 (collimation) 高且光源截面積小。
5. 頻率連續。
6. 同時，其所產生光源的能量分辨力可至 0.1 eV 以下，有利於作化學態解析度分析的要求。

同步輻射的高光通量特性可以縮短實驗時間。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。另一方面同步輻射光連續可調的特性，可以克服傳統靶材 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，與材料種類的關係較小。要提高表面靈敏度需要將激發出的光電子動能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。傳統靶材 X 光源其能量偏高 (Mg K_{α} : 1253.6 eV, Al K_{α} : 1486.6 eV)，而且無法調整。這種能量的 X 光可以激發出光電子動能約 200 至 1400 eV，其 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，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。選用適當的同步輻射光源能量使激發出的光電子動能於 50 至 100 eV 之內，其 IMFP(約 5 Å) 很小，使訊號來源大多來自表面原子，提高表面靈敏度。同時，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 (signal) 值達到最高且訊雜比 (S/N) 值最好。

2.4 X 光光電子能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, 簡稱 XPS) 原理²⁵

當 X 光光束照射樣品表面時，可使表面元素內核層 (core level) 電子被激發獲得足夠動能脫離材料表面，最後被電子動能分析儀所偵測。經過分析偵測到的電子動能與 X 光光源能量可推算出電子束縛能 (binding energy)，圖 2-3 表示。

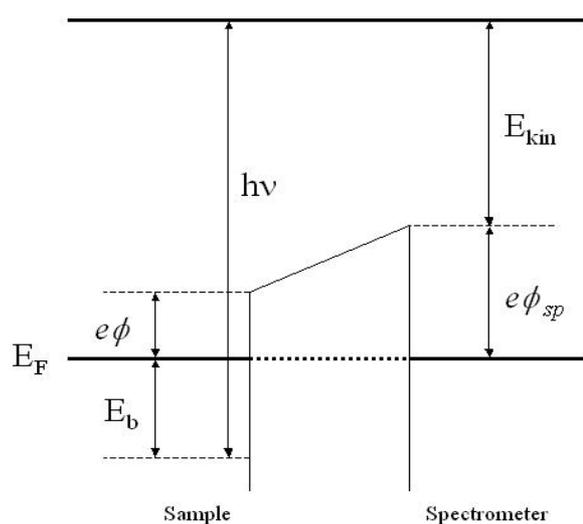


圖 2-3 測得的電子動能與電子動能分析儀功函數的關係圖。

圖 2-3 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) 能量位置固定在同一位能高度。由能量守恆定律與光電效應可知樣品表面產生的電子所具有的電子動能為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，所殘留的能量；但在進入電子動能分析儀之後，仍需要克服電子動能分析儀中偵測器 (detector) 的功函數 ($e\phi_{sp}$)，因此在電子動能分析儀中所測得的電子動能實際上應描述為下式：

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

在 X 光電子能譜中，一般都以脫離樣品表面具有最小動能的電子作為基準，其電子動能經由電子動能分析儀所測得的結果為：

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



在 X 光電子能譜所測得電子動能與基準點的差值 (ΔE)，便是上二式相減：

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

藉由基準點校正，儀器本身的功函數便可以被忽略，簡化了計算束縛能的算式。

在 XPS 量測中會發現元素束縛能在不同化學環境下有些許能量的不同，這些束縛能的偏移源自於分子在形成化合物時各元素之間的電負度 (electronegativity) 差異。當價電子形成鍵結時，會產生電子轉移的現象，使電負度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。由於價電子轉移的緣故，使內層電子能階因靜電位差（electrostatic potential）改變而反應到元素束縛能上。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。分子與分子之間的作用也會造成相同的結果。根據式 2-3 推算出的束縛能可得知元素種類以及其電子組態，而束縛能的偏移量則可推測出元素周圍的化學環境。

此外，若要提升表面訊號靈敏度可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代表電子起飛角（take-off angle），定義為電子出射方向（以電子動能分析儀接受到電子的方向）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，電子在離開試片表面過程中產生非彈性散射的機率增加，來自深層的光電子會因更多能量減損，轉換成背景訊號。根據 XPS 原理與起飛角的關係如圖 2-4，關係式如下：

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

D 是垂直縱深；d 是實際偵測距離。由式 2-4 可知垂直縱深會受到電子起飛角影響，因此 90° 能譜對深層基材訊號較為靈敏，相對來說 30° 能譜則對表面訊號較靈敏。因實驗系統配置上的要求，在這次的實驗中固定起飛角為 90° ，並沒有做電子起飛角與 XPS 能譜的關係。

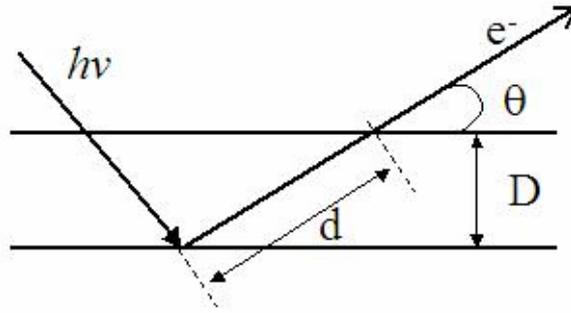


圖2-4 電子起飛角與偵測縱深示意圖。

2.5 近緣 X 光吸收細微結構光譜 (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure, 簡稱 NEXAFS²⁶)

以原子與雙原子分子系統為例，其內核層電子吸收 X 光的機率 (absorption probability) 與光子能量的關係圖中 (圖 2-5)，可看出在某些光子能量範圍 (光子能量範圍為 X 光) 內吸收係數為不連續的變化。在這吸收係數不連續變化的光子能量範圍內即為 X 光吸收邊緣 (absorption edge)，在 X 光吸收邊緣原子或分子對 X 光吸收係數有劇烈變化。X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, 簡稱 XAS) 為研究 X 光吸收係數與 X 光能量關係的實驗技術。X 光吸收光譜依照 X 光能量與吸收邊緣的能量差分為兩種：近緣 (near-edge) X 光吸收光譜區與延伸 (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，在本次實驗中，只討論 NEXAFS 的部分。

以 X 光照射物質時，物質的內核層 (core level) 電子可被 X 光激發到一系列的未填滿軌域。圖 2-5 (A) 的氣體原子為例，這些未填滿軌域包含電子未游離前之一系列雷德堡能態 (Rydberg states) 與電子游離後之連續能態 (continuum states)。這些能態的存在使得 K-edge

(即 $1s$ 電子被游離所需的 X 光能量值)附近的 X 光吸收係數對 X 光能量的關係，由許多吸收峰 (peak) 以及階梯 (step) 所組成，不再是一平滑的函數。習稱的近緣 X 光吸收細微結構光譜 (NEXAFS) 量測區間由 X 光吸收邊緣 (absorption edge)，如 K -edge，開始再往高能量方向移動約 50 eV 區域的光譜。以 X 光激發氣態雙原子分子為例，如圖 2-5 (B)，所獲得的 K -edge NEXAFS 光譜之中，包含了許多不同能態造成的吸收峰。雙原子分子除了前述的雷德堡能態所造成的吸收峰之外，由於具有 σ 或 π 對稱的未填滿的分子軌域的存在 (標示為 σ^* 或 π^*)。內核層 $1s$ 電子受激發到 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，可使此吸收峰的能量低於電子的游離位能 (ionization potential)；而 $1s \rightarrow \sigma^*$ 躍遷能量較高，並且吸收峰非常寬、形狀常為不對稱，較不適合作進一步分析。

NEXAFS 光譜成因為 X 光光子激發原子內層電子，使電子躍遷至能量較高的空軌域。X 光吸收係數與躍遷機率中的矩陣乘積的平方值成正比，如下列所示：

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

以 $1s$ 電子受 X 光激發為例，其中 $|i\rangle$ 為具球對稱之起始 $1s$ 電子狀態，被激發原子的末電子狀態 $|f\rangle$ ，稱躍遷偶極矩 (transition dipole momentum) 的數值若要非零，則 $|f\rangle$ 的對稱性需與 \vec{r} 一樣，向量矩陣元素 (vector matrix element) $\langle f | \vec{r} | i \rangle$ 表示即具有 P_x 、 P_y 或 P_z 的對稱性， \hat{e} 為入射 X 光電場的單位向量。

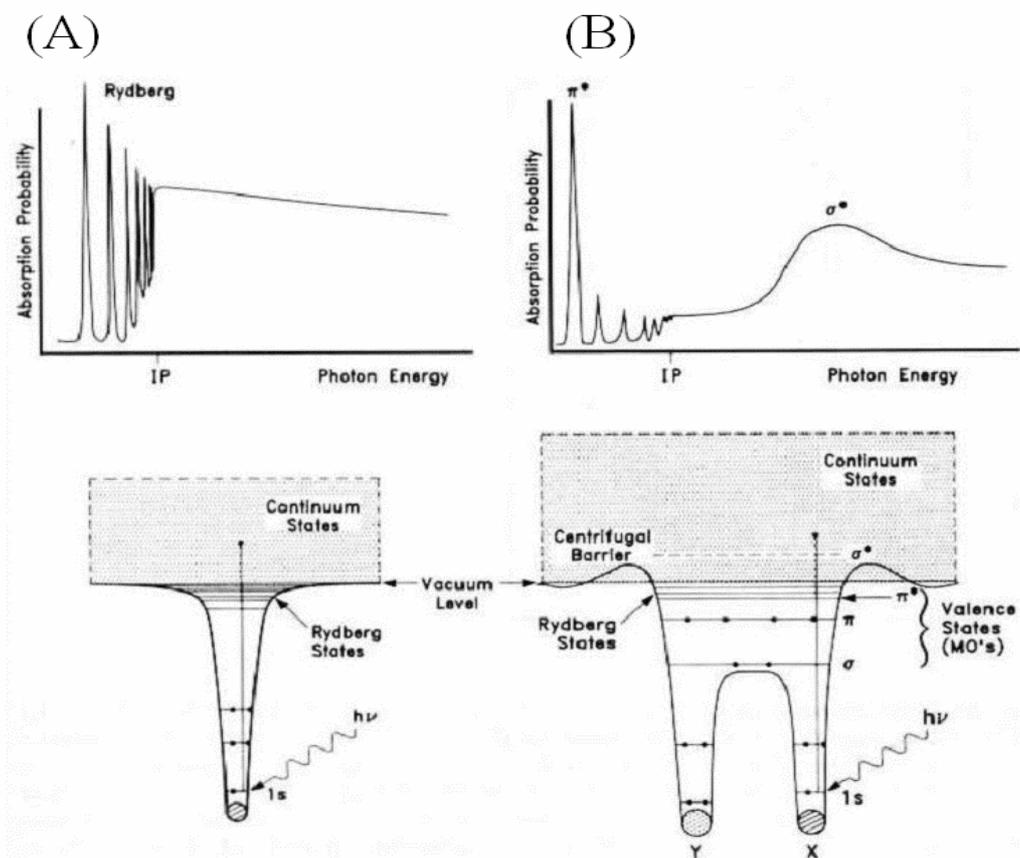


圖 2-5 (A) 原子與 (B) 雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收細微結構 (NEXAFS) 圖譜²⁶。

當 X 光的電場方向與矩陣乘積向量方向相同時，此時吸收係數值最大；若任一偏離時，X 光吸收係數依 $\cos^2 \chi$ 的形式遞減，其中 χ 代表兩向量的夾角。以苯分子為例，當 X 光電場垂直苯環面，其 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收值最大，但此時 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的吸收值為零，因為 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的向量矩陣乘積座落在苯環平面上。

圖 2-6 中 X 光入射角為 θ (由樣品表面起算)，因此入射電場方向 (與入射光方向成垂直， \mathbf{E}^\parallel)，與樣品表面法向量 ($\bar{\mathbf{n}}$) 的夾角相同為 θ ；分子排列向量 ($\bar{\mathbf{O}}$) 與樣品表面法向量夾角為 α ，與基材的方

位角 (azimuthal) 角度為 ϕ 。在本實驗中基材為非結晶相 (amorphous phase) $\cos^2 \phi$ 經過積分計算為 $1/2$ ，使樣品分子軌域與 X 光電場的吸收強度關係式簡化成下述二式。 I_v^{\parallel} 是 E^{\parallel} 所導致的吸收， I_v^{\perp} 是 E^{\perp} 所導致的吸收。

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

$$I_v^{\perp} = 1/2(\sin^2 \alpha) \quad (2-7)$$

當 $\alpha = 54.7^\circ$ 奇異角 (magic angle) 時 $3\cos^2 \alpha - 1 = 0$ ，此時 X 光吸收強度固定不隨 X 光入射角 θ 而變化。本次實驗所使用的 24A 寬頻光束線的 X 光極化率為 85% (入射光電場強度 85% 分佈於平行電子儲存環環面方向; 15% 分佈於垂直電子儲存環環面方向)，如果以極化率 85% 對上式作圖可得圖 2-7、2-8，以下文中實際運用而言，可依據圖 2-7、2-8 對照各吸收峰強度，而估算出分子傾角 α 。同步輻射偏轉磁場光源產生的 X 光主要為線偏振 (linearly polarized)，線偏振向量平行於水平面，因此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 (\bar{O}) 的夾角 (可拆解為 θ 和 α 個別分析)。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來判斷吸附分子與表面之夾角角度。

若分子排列時具有二重對稱性，定義兩種不同排列方向夾角為 δ 。當夾角 $\delta \neq 90^\circ$ 時，轉動樣品對 X 光電場方位角 (Ψ) 會有以 2π 為週期性的變化，此變化如圖 2-9 所示。若分子以無規則或夾角 $\delta = 90^\circ$ 或分子排列具有三重對稱性以上的排列時，改變樣品方位角

(Ψ) 將不會有任何的變化。

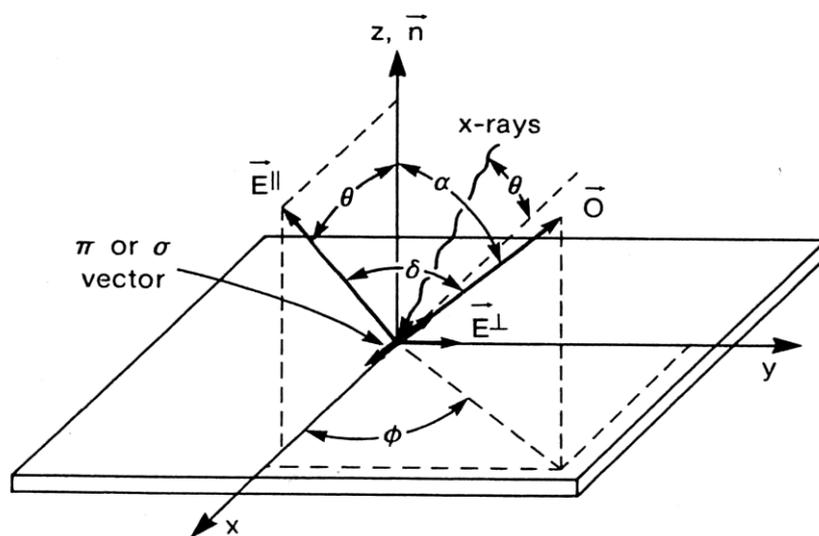


圖 2-6 入射 X 光與分子角度關係圖。

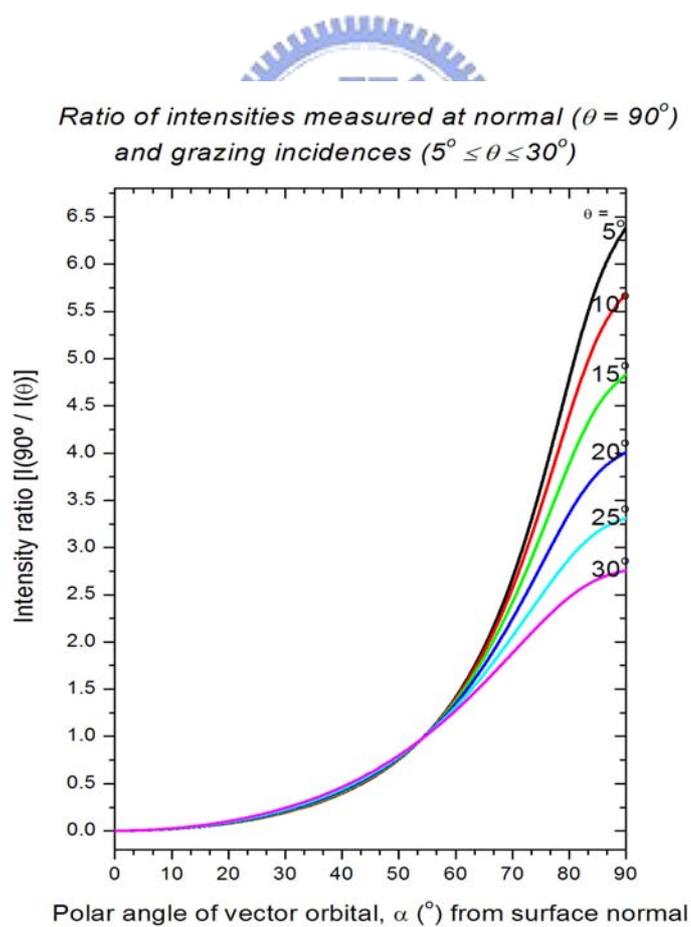
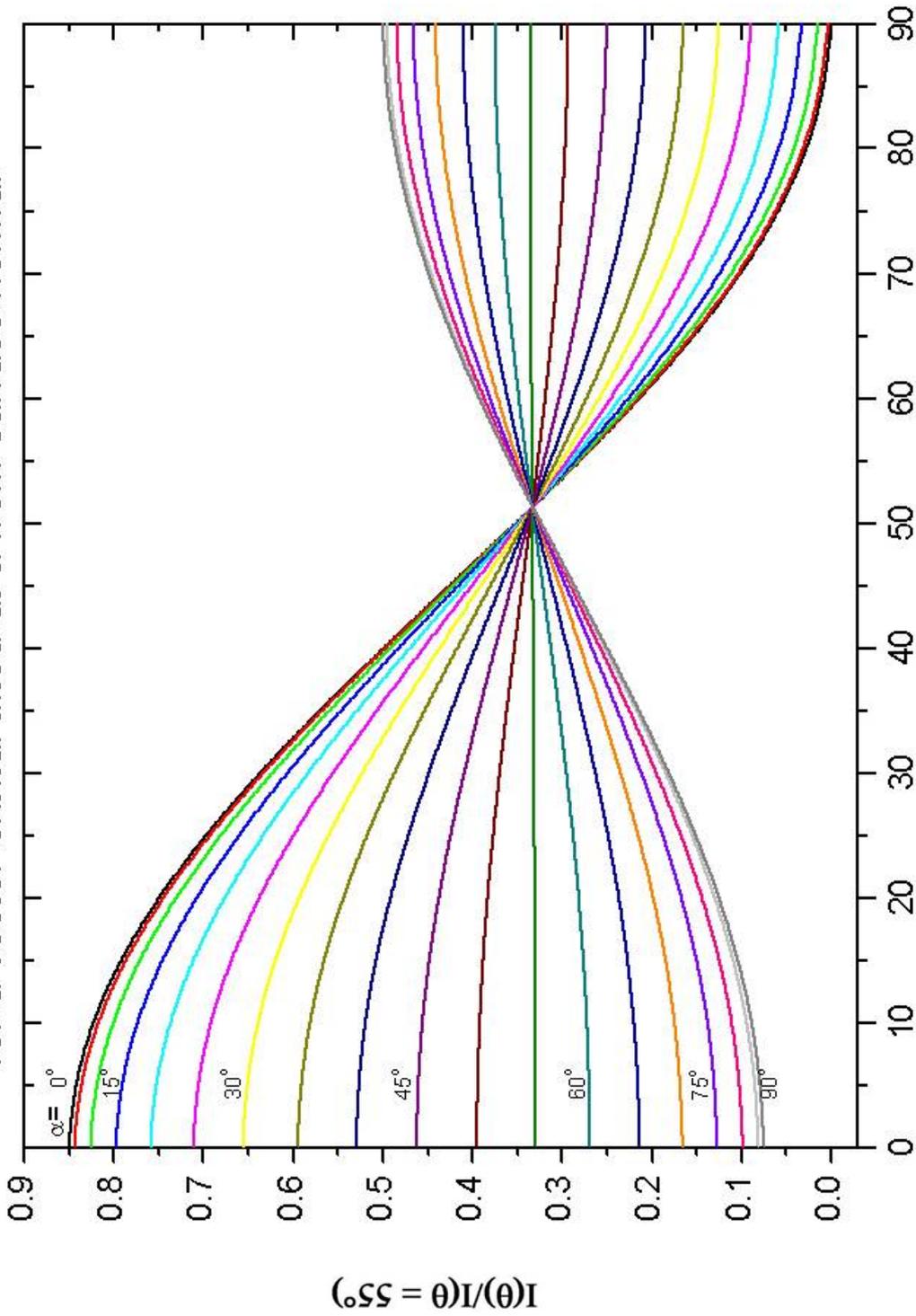


圖 2-7 X 光入射角與分子傾角的強度關係圖。

Variation of absolute intensity with photon incidence angle
for a vector orbital tilted at α° from surface normal



X-ray incident angle measured from surface plane, $\theta(^\circ)$
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 2-8 X 光吸收係數與 X 光入射角 (θ) 與分子傾角 (α) 的強度關係圖。

Variation of x-ray absorption with azimuthal incidence angle of x-ray (ψ) for a vector orbital tilted at α° from the normal of the surface that exhibits mirror plane symmetry

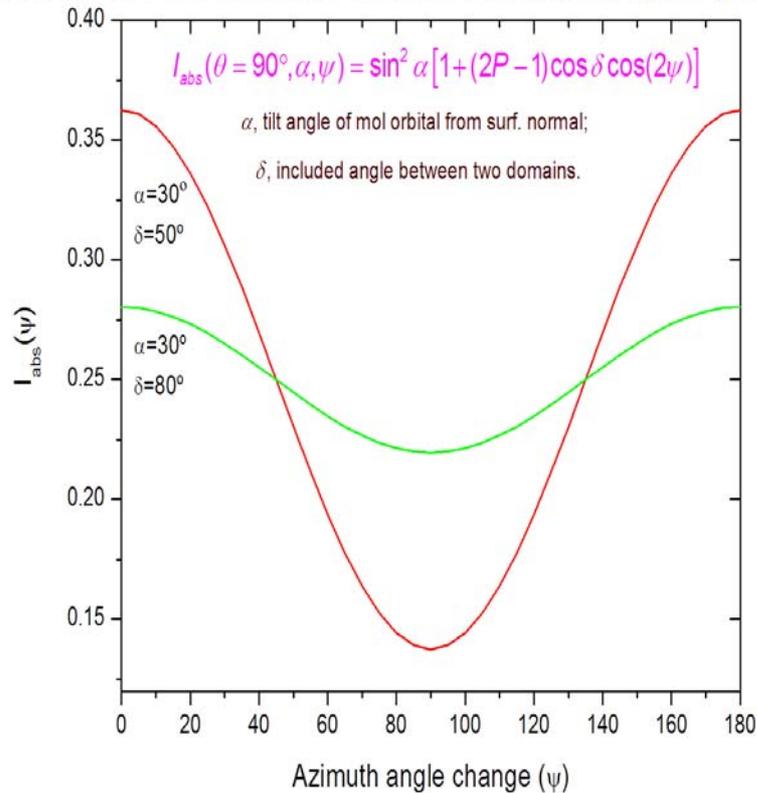


圖 2-9 X 光電場方位角 (Ψ) 與分子二重對稱面夾角 (δ) 的強度關係圖。

2.6 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, 簡稱AFM) 原理²⁷⁻²⁸

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 是由 Binnig、Quate 及 Gerber 於 1986 年所發明，屬於掃描探針顯微術 (scanning probe microscopy, SPM) 的一種。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。AFM 是藉由放置樣品的壓電平台水平方向的移動，同時懸臂樑 (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)。其偵測探針與樣品表面之交互作用力，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)。

原子力顯微鏡主要結構與原理(如圖 2-10)為一具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器、探針與偵測器。探針放置在壓電陶瓷掃描器上對樣品表面進行來回掃描，當探針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彎曲，此微小彎曲造成探針在 Z 軸方向垂直移動，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)等偵測技術可計算出彈簧片之改變量(圖 2-10 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，保持探針與樣品之間的交互作用力在掃描過程中不變。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，根據圖像可推論樣品的表面特性。

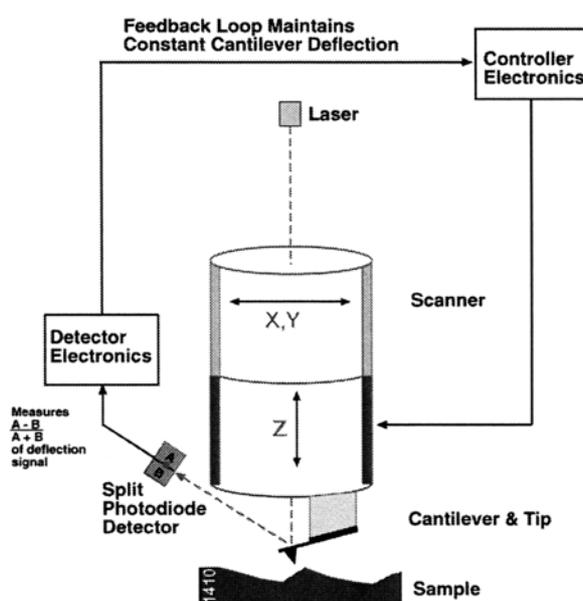


圖 2-10 原子力顯微鏡之原理示意圖²⁸。

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，探針直接與樣品接觸，其作用力為原子與原子間排斥力 (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。但在空氣中樣品表面易存在一層水氣薄膜，探針與樣品之間產生毛細現象 (capillary effect) 而有黏滯力存在干擾，若欲得到原子大小的解析度則必需於真空下進行實驗。在接觸式量測中，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，藉由探針與樣品之間的凡得瓦力 (van der Waals force) 變化，所引發之回饋信號偵測表面。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，但此量測方式探針將遠離樣品表面，降低針尖與樣品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。在量測時探針以高頻振動，並增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品。表面之高低不同而造成探針振盪時有不同的振幅，再藉由類似非接觸式之回饋控制方式取得高度影像。因為探針會接觸樣品表面，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 。

2.7 場效電晶體原理

2.7.1 電晶體簡介

電晶體為近代電子電路的重要元件之一，其主要功能為控制電流的開關，就如同控制水流量的閥 (valve)。電晶體依照其工作原理可大致分為雙極接面電晶體 (bipolar junction transistor, BJT) 與場效電晶體 (field effect transistor, FET)。

場效電晶體的命名來自於其物理操作上的特性。一般場效電晶體結構控制接腳稱為閘極 (gate, 簡稱G極)，另外兩個接腳分別為源極 (source, 簡稱S極) 與汲極 (drain, 簡稱D極)。利用電子流工作稱為n通道場效電晶體 (n-channel FET)，電洞流工作則稱為p通道場效電晶體 (p-channel FET)。通道特性與其附近電場有關，此電場可由閘極的電位控制，因此而命名為場效電晶體。場效電晶體依照不同的工作方式與結構亦可大略分為兩類。一是逆向偏壓的pn接面，稱為接面場效電晶體 (junction field effect transistor)；另一類為金屬—絕緣氧化物—半導體形成類似電容結構，稱為金氧半場效電晶體 (metal-oxide-semiconductor field effect transistor, 簡稱MOSFET)。其結構如圖2-11²⁹⁻³⁰。

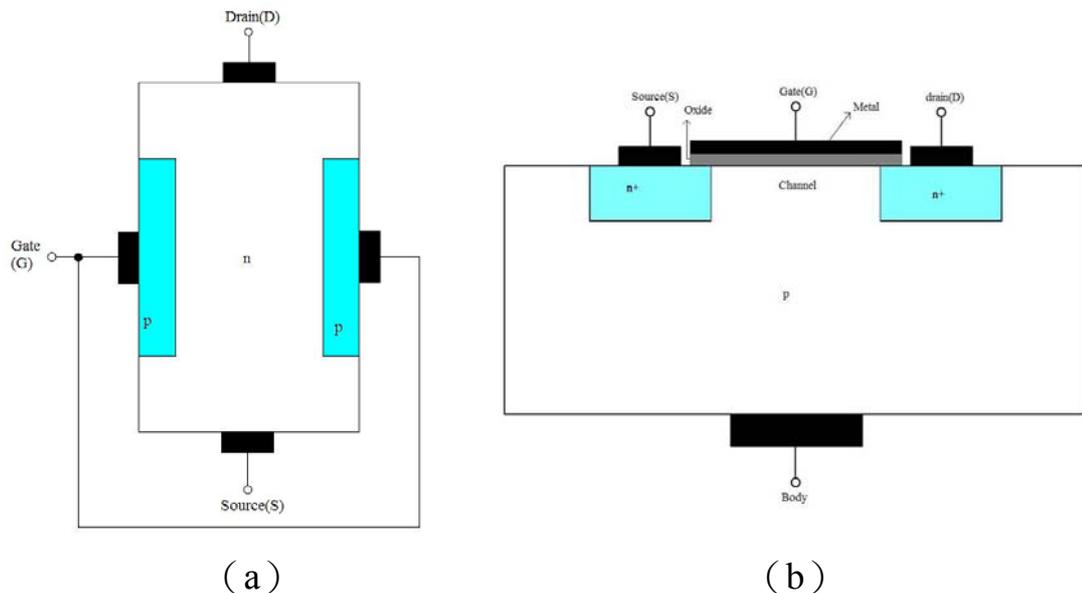


圖2-11 各種場效電晶體結構示意圖 (a) 接面場效電晶體 (b) 金氧半場效電晶體 (簡稱MOSFET) ²⁹。

MOSFET在其中為最重要並且為人類最常使用的電晶體，在許多的電腦及通訊電子設備中使用這種電晶體開關來運算、記憶與處理數據。在組成數位邏輯電路及記憶電路時可以僅使用電晶體即可。在類比電路設計與結合類比與數位電路的積體電路上都有廣泛的利用到這類的電晶體。有如此的應用性質最主要在於MOSFET電晶體可以製作到相當小而可以在於積體電路上佔小面積即可發揮功能，且製造程序簡單。MOSFET當中的半導體不論無機材料或有機材料皆可發揮相同作用且基本原理相同。採用有機半導體材料所製成的電晶體常稱為有機場效電晶體 (organic field effect transistors, 簡稱OFET)，有機半導體材料在製作成電晶體時多採用有機薄膜方式作為半導體層，因此常被稱為 (organic thin film transistors, 簡稱OTFT)。以下段落將以MOSFET為主說明場效電晶體運作與原理。

2.7.2 場效電晶體工作原理³⁰⁻³⁵

MOSFET剖面與運作原理示意圖2-12。圖2-12中定義場效電晶體中重要兩個參數：汲極與源極兩電極之間的寬 W （導電電子通道寬度，channel width）與兩電極之間的距離 L （導電電子通道長度，channel length）。這兩參數在半導體層必須為固定的數值，因此在設計場效電晶體過程中必須考慮到這兩個參數的固定。場效電晶體運作時必須外加電壓到電極上，一般而言會在汲極與閘極上分別外加電壓標示分別為 V_d 與 V_g 。源極通常為接地使源極電壓保持為零（ $V_s = 0$ ），因此源極與閘極之間的電位差即為 V_g ，而汲極於源極之間的電位差表示為 V_{ds} 。源極為電荷流入端，若外加正電壓在閘極上時源極會充滿負電荷（電子流入）；外加負電壓在閘極上則源極會充滿正電荷（電洞流入）。整個電晶體透過源極來提供導電的電子或電洞。

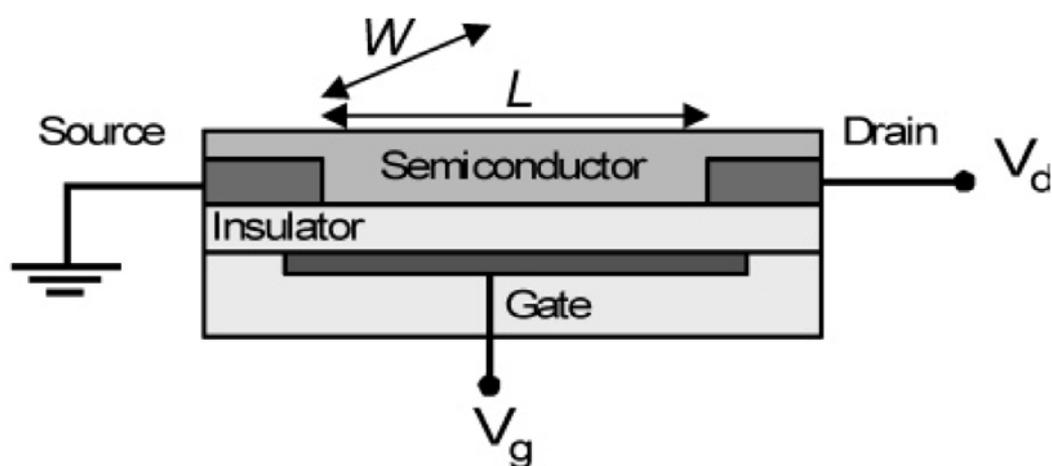


圖2-12 MOSFET剖面圖與運作示意圖³⁴。

場效電晶體工作方式將以P型半導體層（n通道場效電晶體，NMOS）舉例說明。在未加電壓下金屬-絕緣氧化物-半導體材料介面

位能分佈如圖2-13所示。在金屬層中，電子可以填滿至費米能階 (E_f) 為導體；絕緣氧化物，因為其絕緣不導電表示為一個高的能量障礙的能階；半導體材料因缺乏電子而電子分佈低於費米能階之下。

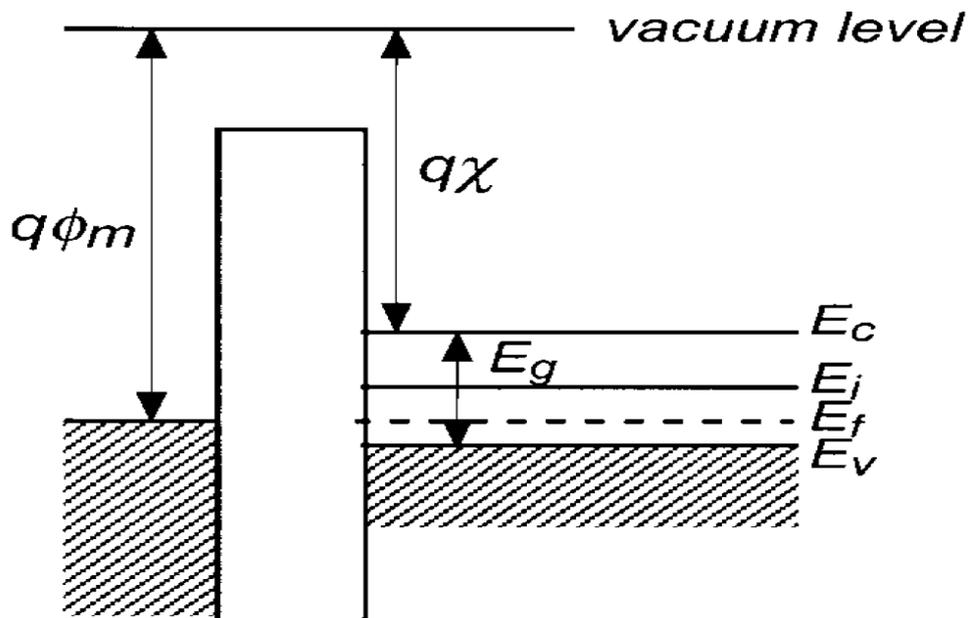


圖2-13 金屬-絕緣氧化物-半導體材料介面位能示意圖³¹。

閘極結構類似電容因此若在閘極上加上正電壓，閘極金屬層將會累積正電荷，而在氧化物絕緣層另一邊（半導體層）則是被吸引等量的負電存在。這些電子與半導體中的電洞結合（若是在閘極加上負偏壓則半導體層帶正電荷排斥電洞），在靠近氧化層的P型半導體形成空乏區，但是整個電晶體並不導通。若閘極正電壓持續增加，將會使電荷逐漸填滿電洞與材料結構上的缺陷部分當電荷填滿之後在原本的氧化層與半導體層介面中出現導電電子層（反轉層），如圖2-14表示。出現反轉層時所外加的閘極電壓稱為臨界電壓 V_{Th} (threshold voltage)。之後再增加的閘極電壓用來增加導電電子層電子數目，其有效閘極電壓為 $V_g - V_{Th}$ 。因此控制材料表面上的缺陷可以使臨界電壓

下降，使電晶體可工作範圍加大。

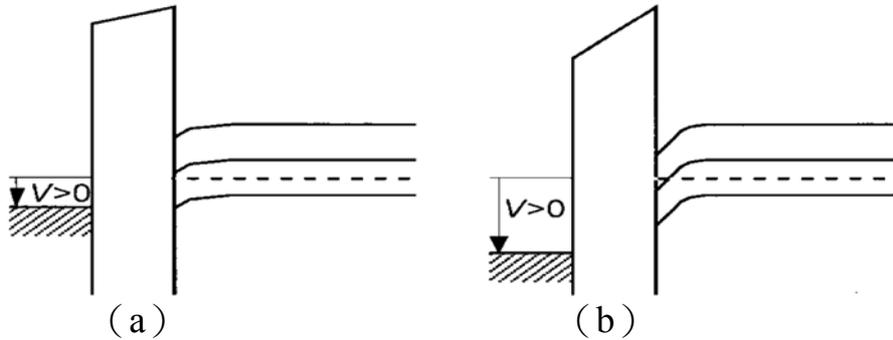


圖2-14 導電電子層（反轉層）產生示意圖（a）外加正電壓使電位能改變，但未達臨界電壓。（b）達到臨界電壓在半導體與絕緣體介面產生導電電子層（反轉層）³¹。

圖2-15 (a) - (c) 表示場效電晶體剖面圖示意圖與其在工作範圍內電流與電壓之間的特性與關係。當閘極電壓大於臨界電壓，在汲極與源極不加任何電壓 ($V_{ds} = 0$)，此時電晶體的導電通道在會均勻的分佈在介面層。若汲極加上電壓並控制 V_{ds} 很小 ($V_{ds} \ll V_g$)，此時電流與電壓關係將呈現線性關係如圖2-15 (a) 所示。場效電晶體如同由閘極電壓控制的可變電阻，當增加 V_{ds} 電壓時電流 I_D 亦隨之增加。繼續增加 V_{ds} 達到 $V_{ds} = V_g - V_{Th}$ ，如圖2-15 (b) 所示，時最靠汲極的反轉層消失導電電子通道被夾止 (pinched off) 在汲極通道夾止點上電壓為 $V_d = V_g - V_{Th}$ 此時電流為 $I_{ds,sat}$ 為流過汲極與源極夾止點之間最大電流值。如果 V_{ds} 繼續增加，通道被夾止的長度 ΔL 長度會稍微變大但仍然遠小於總長度 L ，如圖2-15 (c) 所示。而反轉層夾止點 X 電位保持為 $V(X) = V_g - V_{Th}$ ，與 V_{ds} 無關。換句話說電子通道、電子濃度分佈與大小都不隨 V_{ds} 而改變，因此通過之電流 $I_{ds,sat}$ 亦不隨之改變而保持穩定，此電流稱為飽和電流。^{31, 34, 36-46}

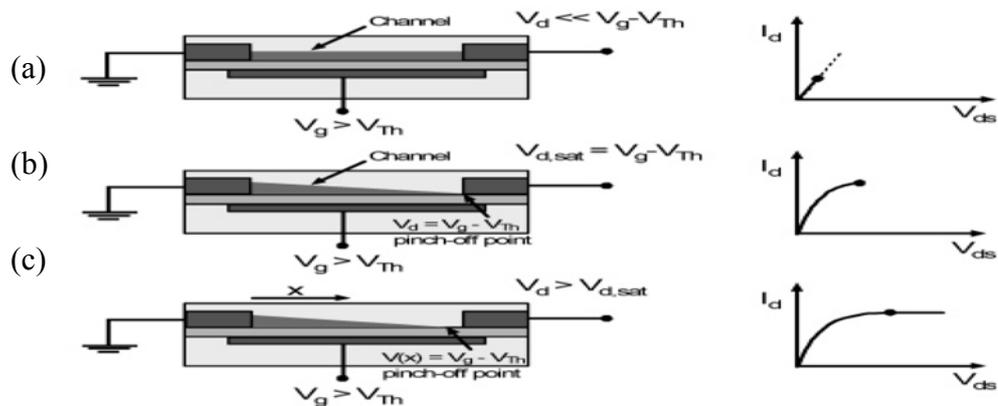


圖2-15 場效電晶體運作時電流與電壓關係示意圖 (a) 線性關係 (b) 飽和電流與導電電子層夾止 (c) 飽和關係³⁴。

2.7.3 場效電晶體電流與電壓關係

場效電晶體在不同工作條件之下會有不同特性，這些特性表現在電流與電壓相對關係上。要研究場效電晶體如何工作必須知道其電流與電壓之間關係。

由前小節已經知道場效電晶體必須在閘極電壓大於臨界電壓之下才能有效工作，並且有效閘極電壓將會在半導體與氧化層介面中累積電荷 Q_{mob} 。此累積電荷與閘極電壓關係式如下：

$$Q_{mob} = C_i(V_g - V_{Th}) \quad (2.8)$$

C_i 代表閘極單位面積相當於多少電容值。式2.8中假設在導電通道中並沒有電壓。若是考慮在導電通道 x 處時電荷與電壓關係將2.8改寫為

$$Q_{mob} = C_i(V_g - V_{Th} - V(x)) \quad (2.9)$$

另一方面，在忽略擴散影響下可以將流經汲極與源極電流 (I_d) 表示成

$$I_d = W\mu Q_{mob} E_x \quad (2.10)$$

W 代表導電通道寬度， μ 代表電荷遷移率， E_x 代表在 x 位置感受的電場強度，電場可以表示為 $E_x = dV/dx$ 帶入 2.9、2.10 之中改寫成為

$$I_d dx = W\mu C_i (V_g - V_{Th} - V(x)) dV \quad (2.11)$$

以 $x = 0$ 到 L 與 $V(x) = 0$ 到 V_{ds} 範圍定積分式 2.11 得到

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_{Th}) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right] \quad (2.12)$$

在線性關係區時，必須符合 $V_{ds} \ll V_g$ ，依照其條件可以改寫式 2.12

$$I_d = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i (V_g - V_{Th}) V_{ds} \quad (2.13)$$

在線性關係區間中場效電晶體電荷遷移率 μ_{lin} 可以透過 I_{ds} 對 V_g 偏微分得到一個常數關係，這樣的關係可以表示為在線性關係區間時閘極電壓會影響到電荷遷移率。

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \cdot \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad (2.14)$$

另一個極端結果，在電子通道夾止時，此時電壓間的關係為 $V_{ds} = V_g - V_{Th}$ ，電流值將不會在隨著電壓變化而有所改變稱為飽和電流 $I_{ds,sat}$ 。上列的電壓關係式代入式2.12

$$I_{ds,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_{Th})^2 \quad (2.15)$$

在飽和區段中飽和電荷遷移率會受到閘極電壓控制，兩者之間的關係式

$$\mu_{sat}(V_g) = \frac{\partial I_{ds,sat}}{\partial V_g} \cdot \frac{L}{WC_i} \cdot \frac{1}{(V_g - V_{Th})} \quad (2.16)$$

場效電晶體電流與電壓關係如圖2-16。圖中每條線代表在不同閘極電壓之下源極與汲極之間電壓與流經電晶體達到汲極電流關係。在圖中可以很清楚瞭解到電流與電壓在低 V_{ds} 時會呈現線性關係；在高 V_{ds} 時會有電流飽和現象產生。透過圖2-16與上述各條件下電流電壓關係式可以計算出場效電晶體的電子遷移率^{30, 34, 47-49}。

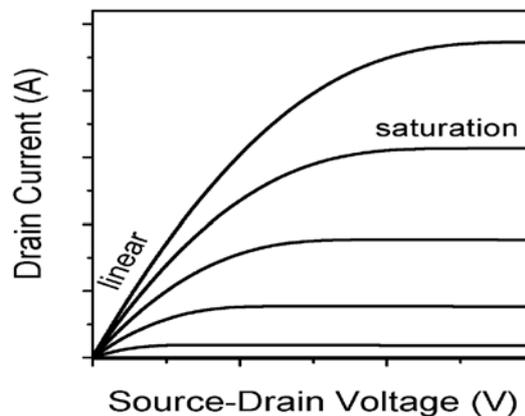


圖2-16 場效電晶體電流與電壓關係³⁴。

第三章 實驗步驟與實驗技術數據處理

3.1 RCA-clean Si(100)

單晶片在切割之後，需先經過 RCA (Radio Corporation of America) 清洗表面，去除掉矽晶片在空氣中自然氧化層，以利之後反應。RCA清洗目的如下：

1. 洗去矽晶片表面的污染物質 (包含有機物與無機物)。
2. 藉由重複數次的蝕去氧化層與形成二氧化矽層的步驟，確保單晶表面的平整度與氧化層的厚度。有平整的表面才能決定之後自組裝薄膜的厚度與成長形貌的判定，而不受到原本表面的影響。

RCA 清洗有許多的方法，我們採用同步輻射研究中心皮敦文博士建議之方式⁵⁰，並在其實驗室進行 RCA 清洗。首先使用鐵氟龍製的樣品架置入Si(100) *n* 型切片，切片大小約 2 cm × 2 cm。處理過程中，除了去離子水使用玻璃槽承裝其餘溶液皆使用鐵氟龍燒杯且燒杯有固定的標籤以避免混用造成污染。每次所使用量大約為 120 mL。RCA 清洗步驟如下：

1. a. 以去離子水沖洗 10 分鐘。
b. 浸泡在甲醇中超音波震盪 5 分鐘，此步驟做兩次。
c. 浸泡在沸騰的三氯乙烯中煮 15 分鐘，去除污染表面的有機物質。
d. 浸泡在甲醇中超音波震盪 5 分鐘。
e. 以去離子水沖洗 10 分鐘。

2. a. 浸泡在沸騰硝酸（約 130 °C） 10 分鐘，形成二氧化矽層，同時亦可以去除污染表面無機物。
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 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:3$ 混合溶液（約 90 °C）中 10 分鐘，用來形成一層薄氧化層。（先將 NH_4OH 與 H_2O 混合煮沸， H_2O_2 在矽晶片放入前再加入煮沸溶液中）
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 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ 混合溶液（約 90 °C）中 10 分鐘，用來形成一層薄二氧化矽層。（先將 HCl 與 H_2O 混合煮沸， H_2O_2 在矽晶片放入前再加入煮沸溶液中）
b. 以去離子水沖洗 10 分鐘。
c. 用氮氣吹乾處理過的矽晶片表面。

經過 RCA 清洗過的矽晶片可保存在去離子水環境中或是透過無油機械幫浦抽低真空(壓力約 10^{-3} torr 左右)保存。

RCA 清潔過程只處理一般的 n 型的矽晶片，特殊成長厚層二氧化矽的 n^+ 型的矽晶片，因電子元件上的要求不經過這類的處理過程。

3.2 矽表面自組裝薄膜成長⁵¹⁻⁵⁶

矽晶片經過 RCA 清洗過程之後，為了要使矽晶片在成長自組裝薄膜層之前確保晶片表面不會受到空氣中氧氣或是水中氧氣或有機分子吸附在表面造成表面上的污染，每一片矽晶片在成長自裝薄膜前都需要經過另一次的清潔。

根據已發表文獻資料⁵¹⁻⁵⁶，十八烷基三氯矽烷在矽表面成長之前須經過 piranha cleaning 過程。piranha 溶液為 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$ 的比例混合，矽晶片直接在浸入混合溶液中以隔水加熱方式加熱到約 90°C ，浸泡時間約需 5 小時。piranha 溶液可以將矽表面上不規則的自然氧化層蝕去並且將表面上吸附的有機物質分解，最後形成一層平整的二氧化矽層。

經過 piranha 溶液處理過的矽晶片，依照下列順序處理成長有機薄膜：

- a. 浸入甲苯 (toluene) 溶液中並超音波震盪 5 分鐘。
- b. 浸入四氫呋喃 (THF) 溶液中並超音波震盪 5 分鐘。
- c. 浸入異丙醇 (isopropanol) 溶液中並超音波震盪 5 分鐘。
- d. 浸入去離子水 (DI water) 溶液中並超音波震盪 5 分鐘。
- e. 在超音波震盪同時配置好十八烷基三氯矽烷溶液體積比約為 0.5%。無水十八烷基三氯矽烷溶液：十八烷基三氯矽烷 75 μL 溶入 15 mL 無水甲苯中，本文中依此條件製備之樣品簡稱為無水OTS。
- f. 浸泡到所需時間之後（成長良好的自組裝薄膜需浸泡2天），將矽晶片取出，放入乾淨甲苯溶液中超音波震盪去除表面殘留烷基三氯矽烷。
- g. 將矽晶片依序置入於四氫呋喃 (THF)、異丙醇 (isopropanol)、去離子水中並且超音波震盪五分鐘。

經過這些的處理過程，即可得到成長好的自組裝薄膜。因為烷基為疏水性，可以用矽晶片的親疏水性做簡單判斷是否有成長薄膜。製備的矽晶片可以直接儲存於去離子水中或放入低真空（約 10^{-3} torr）中保存。保存時間不可超過一個月，超過可能會有部分的表面性改變，變成有點親水性。因此製備過程最好是在實驗開始前再製備樣

品，確保不受污染。

有水樣品的製備方式如同上述步驟製備，加入水量為十八烷基三氯矽烷濃度十倍（5%），本文中依此條件製備樣品簡稱為有水OTS。另一樣品4-phenylbutyltrichlorosilane的SAMs表面也是依照上述方式來進行樣品製備。

3.3 刷膜技術⁵⁷⁻⁵⁹

對於液晶顯示器（LCD），分子排列方向性是很重要的，因為控制 LCD 顯示品質的關鍵材料，在於液晶顯示器上下電極基板之間材料，這材料藉由液晶分子排列方向與調制穿透光的相位（phase）而控制偏極化光的產生。在這次實驗中利用液晶製程中的刷膜技術來改變分子在表面上的行為。定向刷膜技術方式與基本結構示意如圖3-1表示。

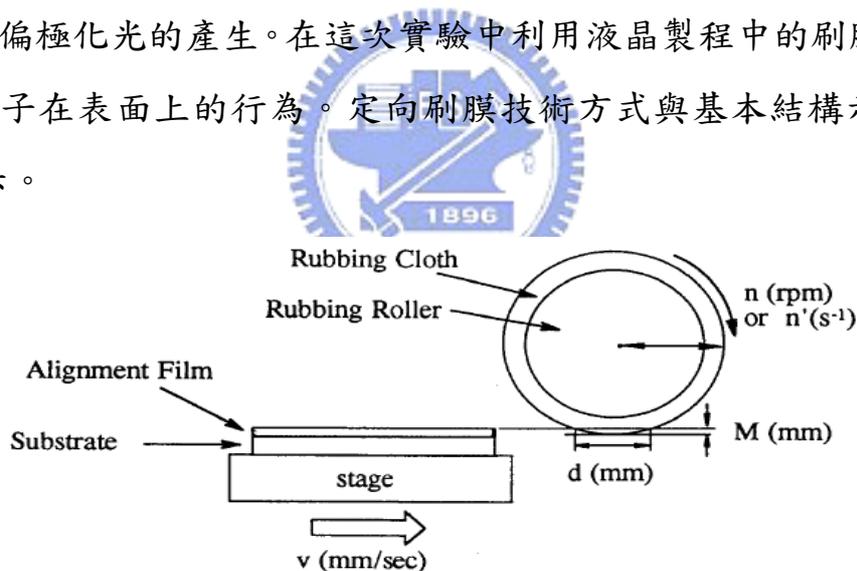


圖3-1 定向刷膜示意圖。

所使用的儀器為國立交通大學應用化學所許千樹教授實驗室的液晶刷膜設備，如圖3-2所示。先將樣品固定在底座，將底座移動馬達轉速固定為 400 rpm；絨布滾筒轉速固定為 1000 rpm。之後調整樣品高度至刻度 4.2 cm再啟動機器，使絨布滾筒完整刷過樣品表面同方向一次，之後將樣品高度降低至絨布不會接觸到樣品高度。樣品在刷膜過程中要注意到方向必須固定，固定方向刷膜一次來分析薄膜

經過刷膜技術之後的改變與蒸鍍五環素分子排列的關係。



圖3-2 定向刷膜設備裝置圖。

3.4 超高真空與樣品傳送

3.4.1 超高真空實驗系統

XPS 與 NEXAFS 實驗均在可以遮蔽磁場干擾的 μ -metal 超高真空 (ultra-high vacuum, 簡稱 UHV) 圓柱型腔體內進行。超高真空實驗系統如圖 3-3 所示 (腔體俯視配置如圖 3-4) 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。腔體分

為上下兩部分上端開口分別接上真空蒸鍍槍、樣品交換系統 (load-lock system)、差比抽壓離子鎗、下半部開口接上電子動能分析儀、四極質譜儀、樣品給料裝置 (doser)、渦輪幫浦等裝置。腔體前端與後端開口皆與光束線相連接，引進同步輻射光源來進行實驗。

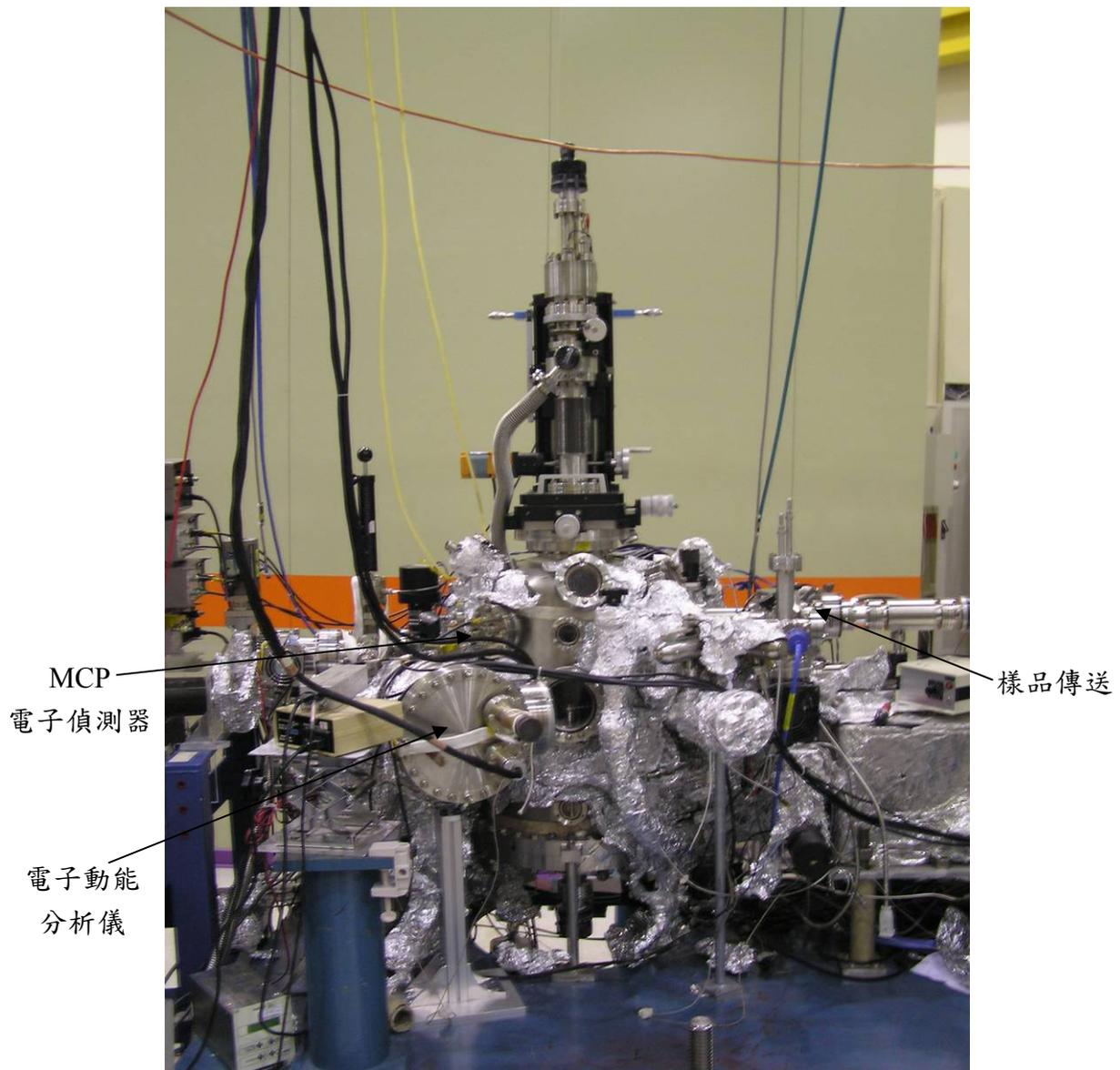


圖 3-3 超高真空實驗系統。

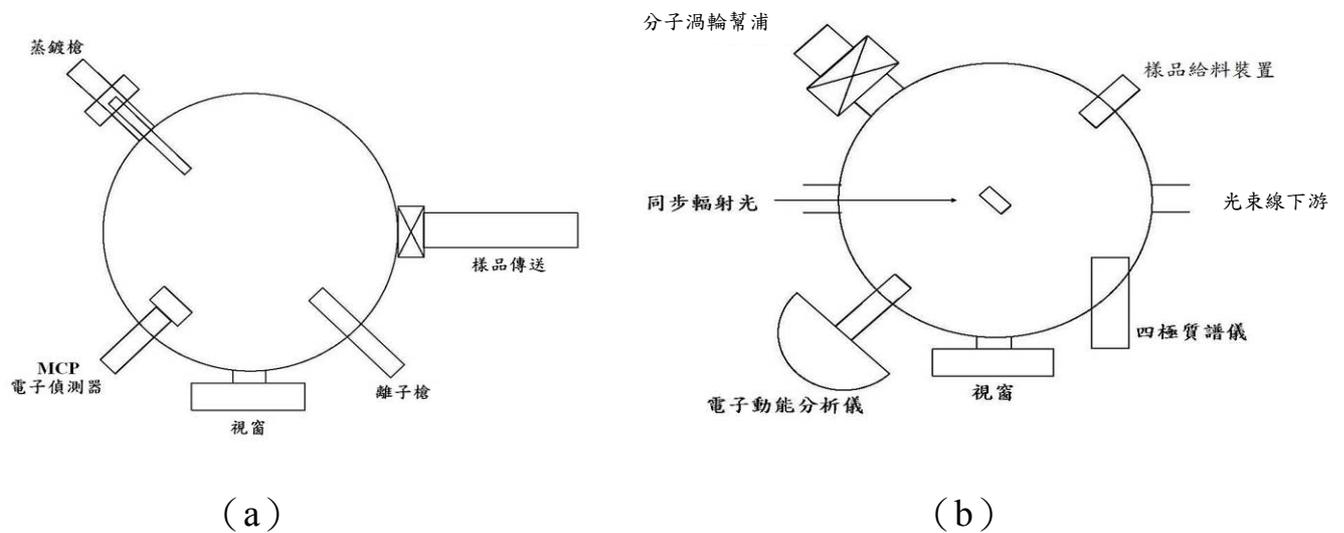


圖 3-4 超高真空腔體配置俯視圖 (a) 腔體上半部 (b) 腔體下半部。

3.4.2 超高真空的達成



在這次實驗中所使用的光源皆為同步輻射光源，而為了光源經過的路徑中不受到其他元素吸收而使光源強度降低或是污染光學光柵而造成實驗上的困難。所以在實驗開始之前必須要達到非常良好的真空才能使實驗順利進行。腔體真空度的要求必須要達到超高真空 ($< 5 \times 10^{-9}$ torr)。在實驗開始前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 (mechanical pump) 作初抽的工作，直到腔體壓力從一大氣壓降至 10^{-3} Torr 左右，再改以渦輪分子幫浦 (turbo molecular pump) 抽氣，壓力可迅速抽至 10^{-6} Torr 左右。為了避免銜接裝置時施力不均而有縫隙造成氣體滲露，使壓力達不到要求所以必須使用氦氣進行測漏。氦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，是極佳的測漏用氣體。測漏時先開啟

腔體中的質譜儀，將質譜儀的偵測設定在質荷比 (m/z) 為 4，之後再腔體外部噴上氦氣觀察質譜儀讀數。確定腔體無漏之後，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 (degas) 的動作，並且以離子幫浦進行抽氣，最後壓力可降至 3×10^{-10} Torr左右。

3.4.3 真空樣品傳送



樣品傳送前先將腔體與光束線的閥門關上以避免在傳送樣品時造成真空意外而使光束線被污染。之後將樣品平放在樣品輸送套件上並且將樣品的位置與大小詳細紀錄，然後放置於輸送腔體內，先使用機械幫浦進行粗抽工作之後使用渦輪分子幫浦抽氣直到輸送腔體之壓力降至 10^{-6} Torr時，將液態氮導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實驗系統之間的閥門，並且迅速的將樣品送至實驗系統內之樣品操作平台上，放置好後迅速關閉閥，完成樣品傳送至實驗系統中。在傳送樣品時，會使實驗系統內之壓力上升必須要令腔體快速降至 3×10^{-9} Torr左右，在此壓力條件之下才可進行XPS、NEXAFS與其他UHV表面分析方法的測量。將樣品退出時則是相反的步驟。

3.5 真空蒸鍍

在實驗中，五環素分子是在實驗系統中蒸鍍上樣品的。為了蒸鍍五環素分子要先準備好一個簡單的真空蒸鍍裝置，先將石英管放入酸槽中浸泡去除石英管上所吸附的其他分子，然後將五環素分子均勻放入石英管中。在石英管壁上均勻纏繞鎢絲，在石英管後端放置熱偶溫度測量系統，透過增加鎢絲電流加熱石英管。在加熱過程中注意溫度計上升速度來控制整個蒸鍍系統的蒸鍍速率。蒸鍍過程中必須先加熱整個系統直到系統達到穩定的熱平衡之後才能開始蒸鍍。所以在蒸鍍分子前要先預熱至少 15分鐘，直到系統穩定達到 107°C左右並且溫度上升速度穩定不改變之後才能將樣品與蒸鍍系統間的遮罩打開讓五環素穩定蒸鍍到樣品上。

在蒸鍍樣品的過程中，所產生的氣體分子會讓腔體壓力上升，所以在蒸鍍的過程中必須要將腔體與光束線間的閥門關上，以免污染。蒸鍍時壓力不可超過 1×10^{-8} Torr，最好將壓力控制在蒸鍍前後壓力差約 3×10^{-9} Torr，此時的蒸鍍系統溫度與壓力都是最穩定，是蒸鍍五環素分子的最佳條件。

3.6 校正真空蒸鍍速率

對於真空蒸鍍製備樣品過程中，最重要事情為蒸鍍樣品的量與蒸鍍系統是否有穩定的蒸鍍速率。要了解這些最好方式就透過已知的系統來做校正蒸鍍速率。在此次實驗中選用的系統為金在真空系統中直接以背景壓力吸附正辛硫醇。已有許多文獻資料⁶⁰⁻⁶²提供在真空條件下如何透過吸附時以成長單層由平躺硫醇分子所構成的條狀 (stripe

phase) 結構。首先將Au(111)單晶使用離子槍清除表層雜質佐以高溫回火 (anneal) 候確定得到乾淨表面之後再將正辛硫醇直接通入實驗系統中。利用正辛硫醇蒸氣壓使真空腔體壓力上升並控制氣體閥門使壓力保持穩定下從事背景吸附。

正辛硫醇吸附量以 Langmuir ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{sec}$) 計算，控制腔體壓力並且仔細記錄吸附時間。吸附完成之後使用光源能量為400 eV的X光取XPS圖譜，在XPS圖譜中比較Au4f_{7/2}與C1s兩峰面積比例並且與乾淨的Au4f_{7/2}面積比較，求出因單層薄膜吸附所造成Au4f_{7/2}面積訊號衰減的數值及Au4f_{7/2}面積/C1s面積數值。再將Au (111) 加熱並利用離子槍與高溫回火清理乾淨之後蒸鍍五環素分子，蒸鍍溫度控制在107°C每蒸鍍10秒就取一張XPS，一直取至蒸鍍時間至2分鐘為止。以正辛硫醇數據當作為基準計算蒸鍍到金上的五環素蒸鍍數量多寡，依此結果估計蒸鍍速率。

3.7 NEXAFS量測原理簡述^{26,63-64}

由光電效應可知，物質受到 X 光照射會產生光電子，這些光電子能量與組成物質的元素及 X 光光源能量有關。在不同元素下，依照 X 光光源能量可以激發不同內核層電子，以 320 eV 的 X 光能量為例，可以激發碳 1s 的內核層電子，亦可激發金 4f 的內核層電子。因能量守恆定律，光電子的電子動能與 X 光光源能量有關而這些光電子即為習稱的 XPS 電子。在這部分的 XPS 電子以在前文中 (XPS 原理) 已有詳述，在此不再重複。物質受到 X 光照射除了產生 XPS 電子外仍會產生其他不同的電子，這些電子主要來源就是各種形式的歐傑電子 (Auger electron)，圖 3-5 為主要三種形式的歐傑電子的產生示意圖：

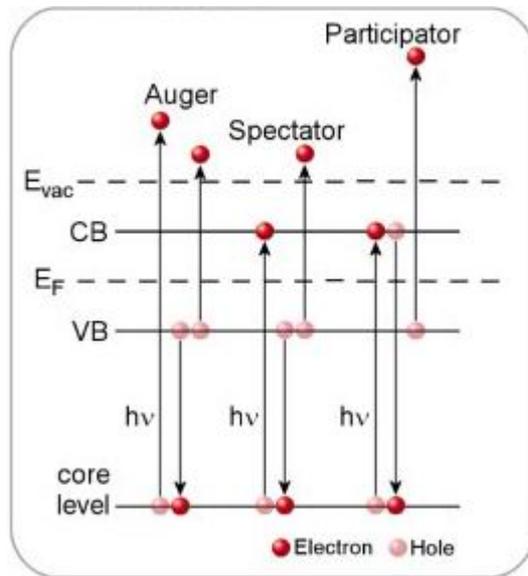


圖 3-5 歐傑電子的示意圖。

歐傑電子為牽涉到三個電子做不同轉移的過程。在圖 3-5 最左邊標示的歐傑電子，第一個電子為內核層電子受到光激發脫離原子而在原本內核層中留下電洞。第二個電子轉移是由價帶 (valence band) 或其他較高能帶的電子經由電子緩解過程填補內核層中電洞。在緩解過程中釋放能量方式有兩種，第一種形式是緩解同一能帶中，有另外一個電子隨著第二個電子的緩解過程，接受緩解過程所釋放的能量而被激發 (此為第三個電子轉移)，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。這兩種緩解過程是互相競爭的，也可以同時存在。此兩種緩解形式與原子序大小有關，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。圖右邊為另外兩種歐傑電子，因入射光能量等於內核層軌域與較高能量的未填滿軌域[如圖中所示可為價帶或較高傳導帶 (conduction band)] 的能量差，使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，在內核層軌域中留下電洞。圖中央所表示的隨後過程與上段所敘述相同，最右邊的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，相當於光直接激發出價帶電子。

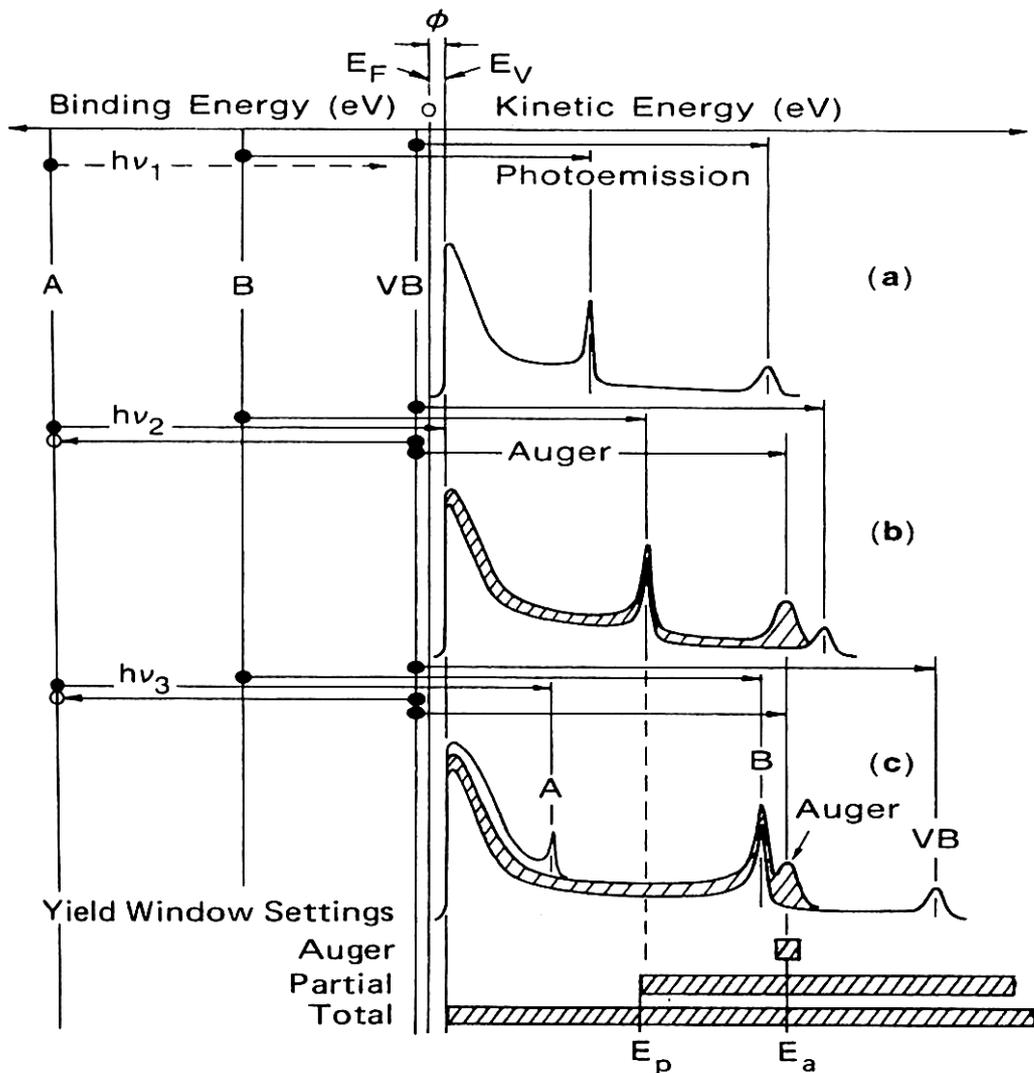


圖 3-6 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較。

圖 3-6 表示以不同能量入射 X 光激發材料表面產生不同電子動能的能譜圖，(a) 圖入射光能量 $h\nu_1$ 不足以激發位於內核層的 A 電子而在後端能譜圖中只有 B 束縛能的內核層電子與價帶電子的貢獻圖譜；圖 (b) 為內核層 A 電子吸收入射光能量 $h\nu_2$ 而產生歐傑電子因此在能譜圖中多加上了歐傑電子的貢獻；圖 (c) 表示內核層 A 電子

受到入射光能量 $h\nu_3$ 激發，產生光激發電子，而遺留在內核層的電洞也造成歐傑電子的生成，因此在能譜圖中有以上四種不同能量與不同機制電子貢獻。圖中下部分表示各種電子產率所收集偵測的電子，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，將所有電子來源全部收集。部分電子產率則為濾除低動能的電子訊號，而歐傑電子產率則選擇具有某一特徵動能的電子訊號。此種歐傑訊號來自特定的化學元素，最具有選擇性。在部分電子產率中濾除的低動能電子，即二次電子 (secondary electrons) 主要來自相對深層的基材，這些電子經過許多碰撞而減損其動能，因此部分電子產率相對於總電子產率有更高的表面靈敏度。另一方面高動能的電子動能則可能受到來自於被解離的價電子、X 光源的二級光 (second-order light, 能量為選定能量的兩倍，光強度約降為六分之一) 或更其他高階光 (higher order light) 的干擾。

X 光照射樣品表面所產生的樣品電流與樣品對 X 光吸收係數成正比，所以可利用照射產生的樣品電流獲得樣品對於不同 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，在加上光束線所產生的光通量 (flux, 單位時間單位能量寬度的光子數目) 與光子能量息息相關，如圖 3-7 所示。這個相關性是由於光束線上光學元件有碳、氧等元素沉積於表面，使得光學反射率在相關元素能區產生強烈的變化。在實驗數據獲得過程中，需設法消除此因素。另外光強度隨著時間的變化，由於目前使採用恆定電流注射，光通量對時間的變化不再是那麼劇烈，但仍需加以紀錄。由圖 3-7 說明在實驗技術上，如何消除光束線 X 光強度與 X 光能量的影響。在獲得總電子產率時需以銅網電流作校正。

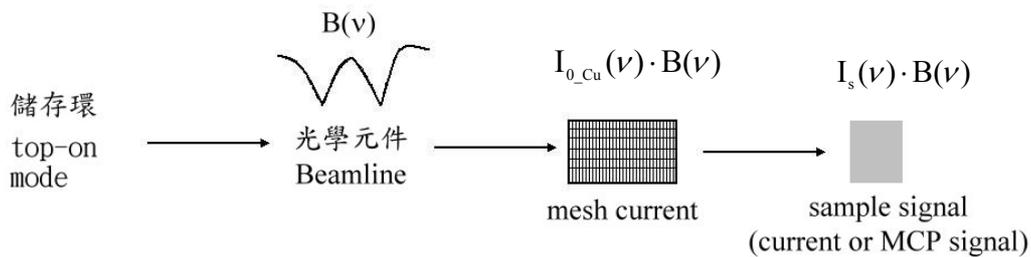


圖 3-7 光束線 X 光強度與 X 光能量的影響示意圖。

由下列公式計算得到總電子產率：

$$I_{TEY} = \frac{B(\nu) \cdot I_s(\nu)}{B(\nu) \cdot I_{0_Cu}(\nu)} = \frac{I_s(\nu)}{I_{0_Cu}(\nu)} \quad (3-1)$$

I_{TEY} 為總電子產率的電流， I_s 為樣品的電流， I_{0_Cu} 為乾淨的銅網電流，總電子產率所得到的是大範圍的 X 光能量吸收圖譜，所得到的訊號除了由樣品中特定元素貢獻之外，還包括基材或是不純物等其他元素的貢獻，因此圖譜常會因大量的背景訊號而使有興趣的樣品貢獻差異不顯著，不利於觀察圖譜間的變化。

為了解決此問題，可以使用部份電子產率來進行圖譜的量測。部份電子產率是使用電子偵測器接收來自樣品表面產生的電子主要來源為歐傑電子，由於實驗時電子偵測器內有正、負偏壓的金屬薄網，分別阻擋正離子以及低動能的電子進入電子偵測器中。實驗過程中將偏壓控制於適當的範圍，即可避免多餘的背景訊號（低動能的二次電子）於圖 3-8 說明。但電子偵測器所獲得的資料仍然需要經過銅網電流的校正，以消除同步輻射光強度隨時間變化的影響。由下列公式計

算可得到部份電子產率：

$$S_{PEY} = \frac{B(\nu) \cdot S_{MCP}(\nu)}{B(\nu) \cdot I_{0_Cu}(\nu)} = \frac{S_{MCP}(\nu)}{I_{0_Cu}(\nu)} \quad (3-2)$$

S_{PEY} 為部份電子產率的訊號， S_{MCP} 為經過 MCP 放大的訊號， I_{0_Cu} 為銅網的電流。

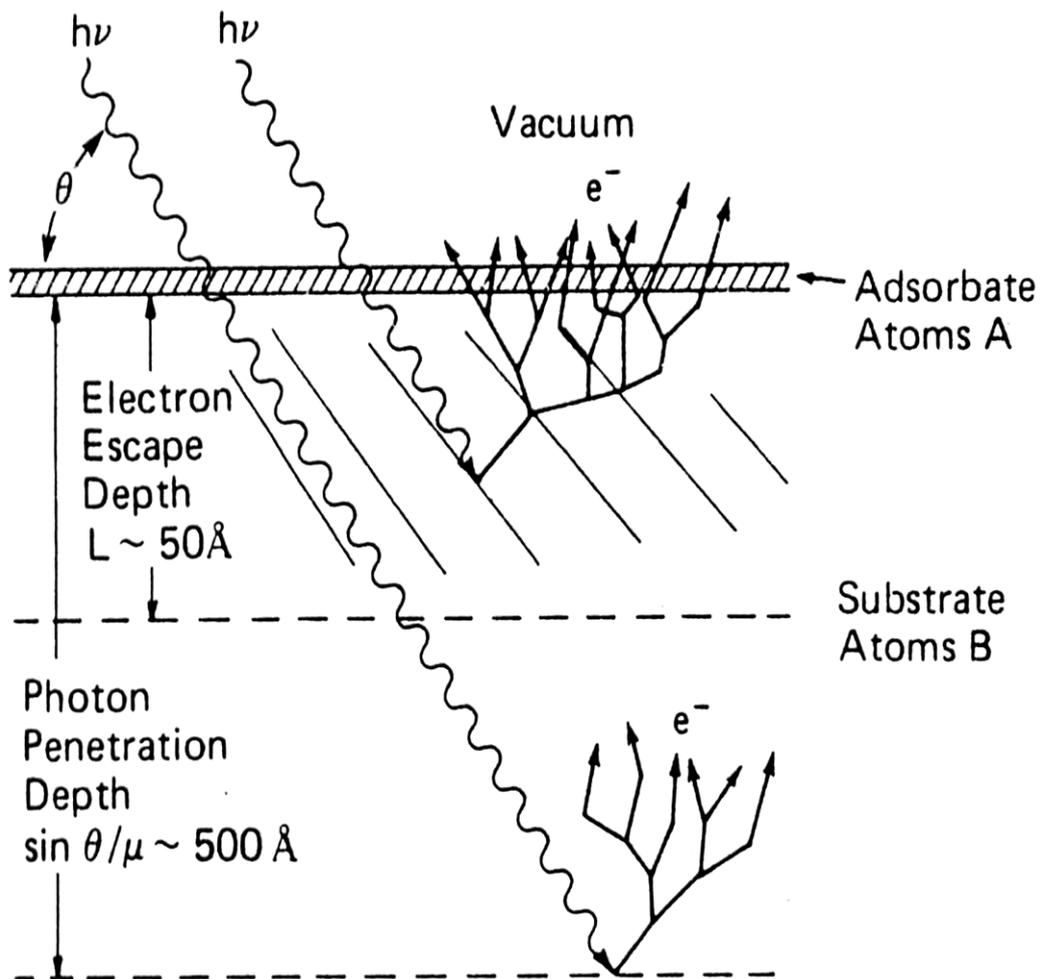


圖 3-8 來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動能的電子背景訊號。

3.8 NEXAFS實驗技術說明^{26,63-64}

近緣X光吸收細微結構光譜的量測裝置如圖3-9，光源為同步輻射光，光源經過光柵分光之後通過銅網（Cu mesh），銅網的穿透率（transmission）約在85%，產生光電流（ I_{0_Cu} ）；光源穿越銅網之後就直接照射在樣品上，在樣品上產生樣品光電流（ I_s ）。以上兩種電流訊號分別由兩台型號相同的微電流計（Keithley 6512）量測並且使用IEEE 488互相連接。其中一台當作控制並且以IEEE 488 bus連接電腦，之後經過電腦程式直接讀取電流值。這些數據經過處理之後可以得到總電子產率（total electron yield，簡稱TEY）的光譜圖。這樣的實驗只能獲得總電子產率的光譜圖。若是要獲得部分電子產率（partial electron yield，簡稱PEY）的光譜圖則要另外量測方式。

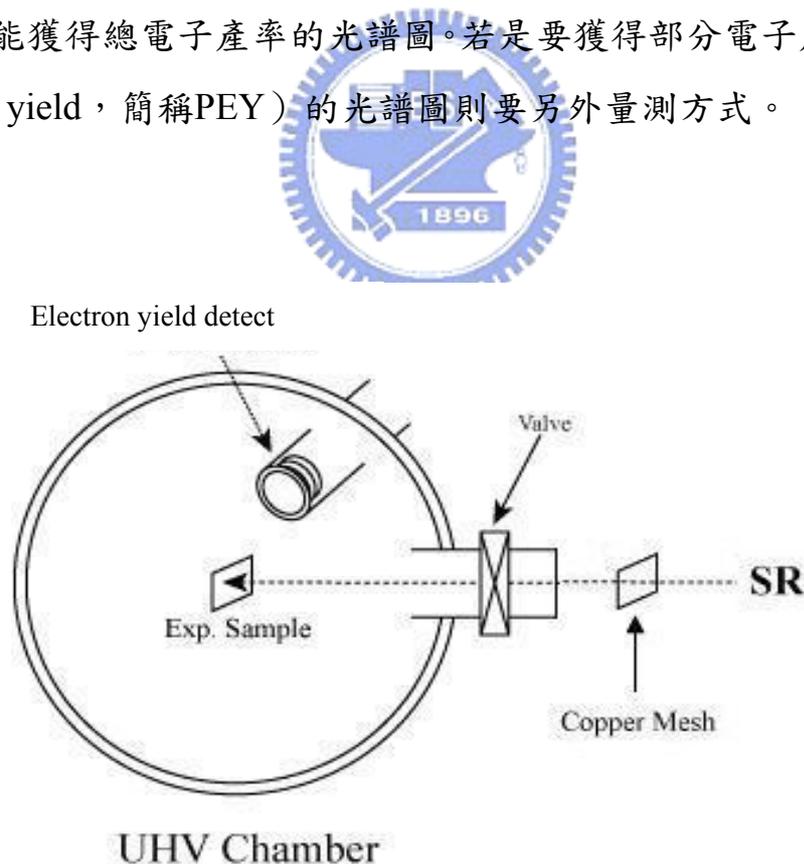


圖 3-9 NEXAFS 實驗裝置示意圖。

部分電子產率的光譜圖量測方式如下：光源經過光柵分光之後通過銅網 (Cu mesh)，產生光電流 (I_{0_Cu})；光照射於樣品表面上所產生的光電流 (I_s)，以及一電子產率偵測器 (構造如圖3-10) 接收到的電子訊號；以上三種資訊皆將其轉換成TTL訊號，再傳輸到計數器 (counter) 由電腦讀取 (如圖3-11的訊號接線圖所示)，因此光譜中Y軸的單位皆為counts。這些資訊再經處理之後，可同時獲得總電子產率 (total electron yield, 簡稱TEY) 以及部份電子產率 (partial electron yield, 簡稱PEY) 的光譜圖。

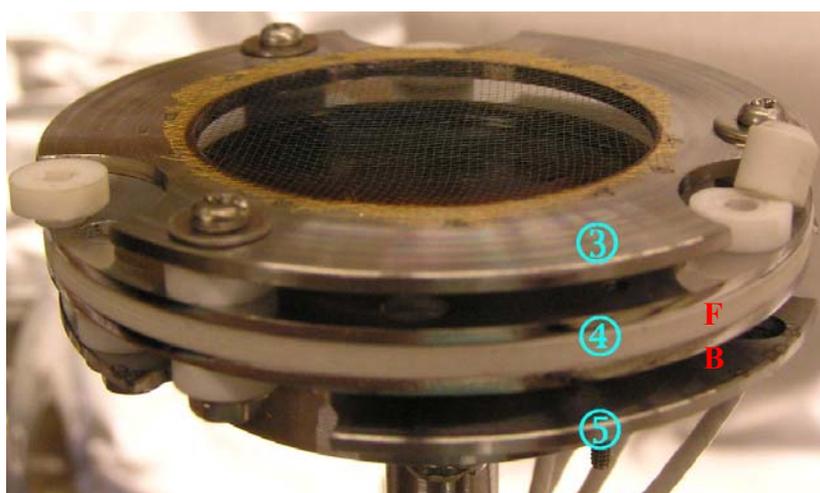
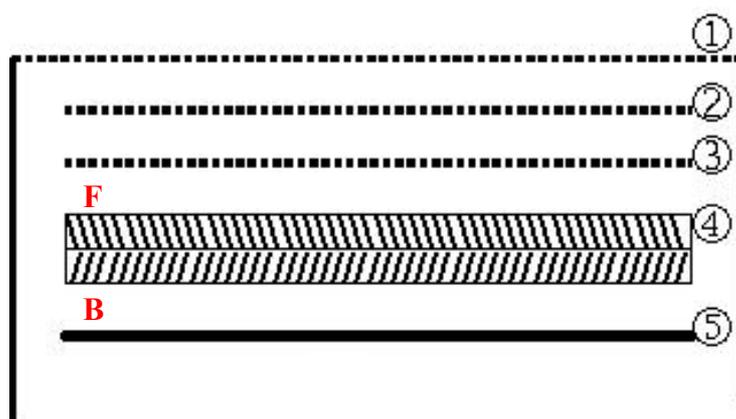


圖 3-10 電子產率偵測器構造示意圖與部分拆解照片。

以下為電子產率偵測器構造與各部份工作方式

①接地金屬外罩中央部分由高穿透率由金網所覆蓋，用來遮蔽因內部高壓所形成的電場，避免電場外漏影響樣品周圍電場分佈。

②第一片金網，加上正 30 伏特偏壓，為阻絕低於偏壓電位能的正離子（通常為受到 X 光光源照射而游離的氣體離子）進入 MCP（詳細說明請見本段④部分）。

③第二片金網，加上負 180 伏特偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的電子（產生多次碰撞的低能量電子）進入 MCP（詳細說明請見④）。

④為兩片微通道面板（Micro-Channel Plate, MCP）相疊，外部與分別接上圖 3-10 的 F、B 極。每片 MCP 有效收集區域的直徑為 40 mm，厚度為 0.6 mm，每平方公分約有 2×10^5 個微通道，微通道直徑為 10 μm ，以 12 度的斜角排列。實驗時，以一台高壓電源供應器於 MCP 的前端與後端加上一高電壓，使電子受高電壓影響加速通過 MCP 同時放大電子訊號。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到管壁時，因管壁上塗附有特殊材質，會造成數個二次電子的逸出，經過連續撞擊之後將可把電子數目增大許多。因此在實驗中當一電子通過兩片 MCP 後，會產生大量的電子，電子增益（gain）倍數至少為 10^7 以上。

⑤收集器，為一金屬板，加上比在 MCP 更高的正偏壓，使離開 MCP 的電子受電場影響往收集器移動，當電子碰撞到收集器會形成電流脈衝。這電流脈衝為一交流脈衝訊號，必須通過一對抗高壓的電容器，將高壓的直流偏壓部分濾掉後，再導入前置放大器（pre-amplifier）放大訊號後，經過 discrimination 做訊號處理，最後轉成 TTL 脈衝信號，再將 TTL 訊號傳輸至計數器（counter）再由電腦程式讀出數值。訊號累積時間（dwell time）越長，訊號訊噪比（S/N ratio）可以提升；

然而，掃描時間也將隨之增長，在掃描過程中儲存環電流亦隨著時間的衰減與變動，而這變動將會影響到光譜；另外，樣品長時間暴露在高強度的同步輻射光下，極有可能會對樣品造成輻射傷害（radiation damage）。例如在這次實驗中自組裝薄膜會有相當大的輻射傷害產生。因此，訊號累計時間的取捨，必須視情況而定。而同一樣品的角解析光譜，須在同一訊號累積時間下討論，可以藉由簡單的數學運算將相關的變數抵消。

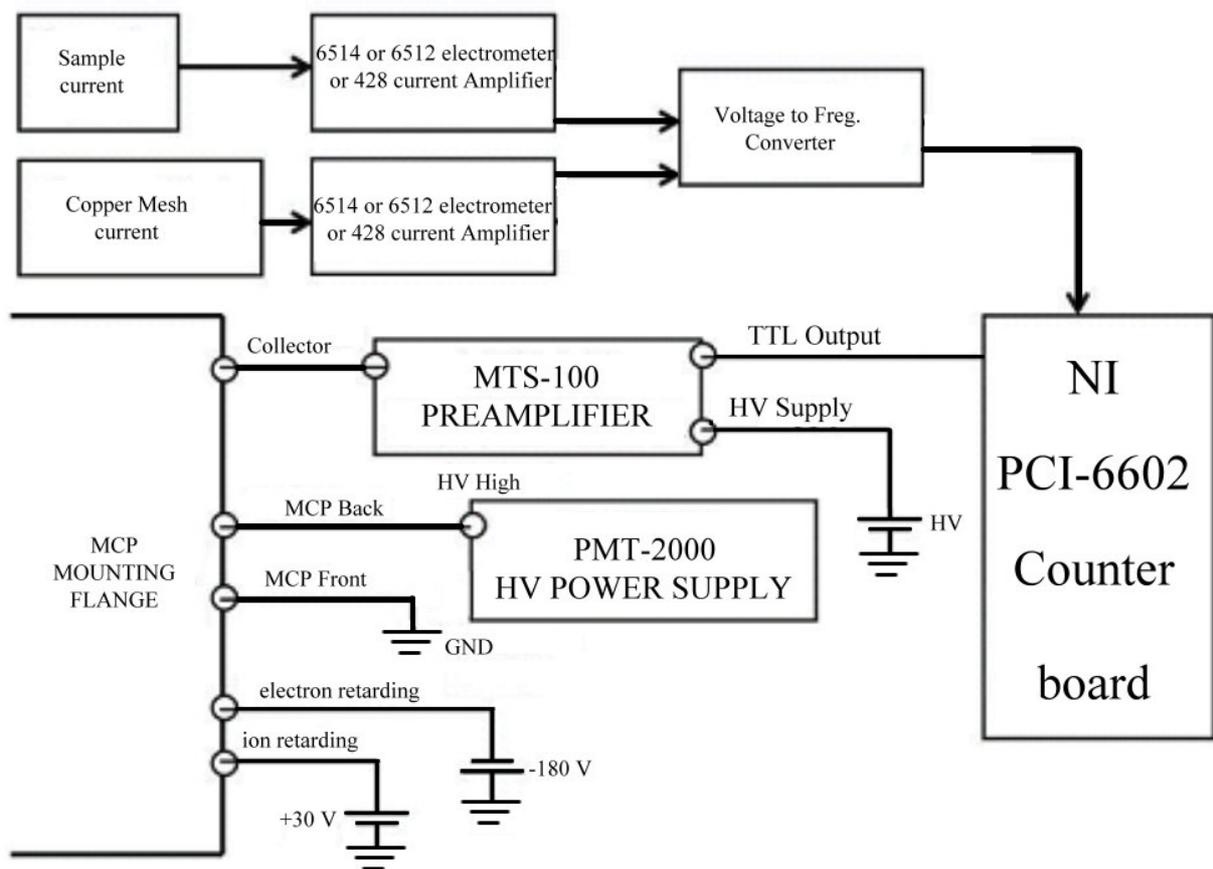


圖 3-11 NEXAFS 訊號接線流程圖。

3.9 XPS實驗方式與數據分析

在開始XPS實驗前，必須先讓電子動能分析儀通電熱機，熱機時間至少半小時以上。熱機之後必須要校正電子動能數值與電腦上所顯示得數值相同，使結果具有可信度。將樣品放到正對電子動能分析儀的方向，正對分析儀作XPS量測（電子起飛角 90° 的正向能譜），量測在固定光源能量下所產生的電子，收集這些電子並分析電子所具有的動能。根據XPS數據的結果，可以得到樣品表面有哪些元素的組成，透過各元素之間不同波峰（peak）面積積分比例可以決定出在樣品表面真空蒸鍍的速率與樣品表面覆蓋率。

3.10 NEXAFS數據分析方式⁶³⁻⁷¹



NEXAFS數據處理依下列步驟處理：

1. 首先先將所有量測的 NEXAFS 能譜圖（包含 TEY 與 PEY）對於吸收特徵峰（peak）能量作校正，之後再將圖譜歸一化（normalized）。吸收峰前與後（大於吸收邊緣 40 eV 以上且無位向吸收峰的干擾）的吸收強度差值稱 edge jump。理論上，edge jump 與表面所含有的碳原子總數量有關，而與分子排列位向無關。但實驗上，edge jump 是與訊號收集角度有關，在掠角入射光譜時，edge jump 往往是最大，原因可與 MCP 偵測器的效率可能與電子入射角度有關，電子產率與 X 光電場與晶格內原子排列方向等等皆有關係，因此為了觀察各譜峰強度隨 X 光入射角的變化，則必須將各量測角度的光譜對 edge jump 進行歸一化(normalized)處理之後，才能比較各光譜中譜峰的相對變化。
2. 由步驟1處理過的數據資料將會發現有許多不同的特徵峰（C-H、

C-C、C-C-C，來源與能量位置於實驗結果中詳述）強度會隨著入射光源角度變化而改變。因此在分析數據中選擇兩個最極端的角度（入射光源角度分別為 90° 與 20° ）所取的圖譜相減得到差異圖譜。

3.將步驟2所得到的差異圖譜使用軟體進行配湊（fitting），將圖譜中所包含的特徵峰描述完整，仔細記錄這些特徵峰的能量與半高寬（Full-Width Half-Maximum, FWHM）等參數。這些特徵峰強度會隨著入射光源角度變化而改變。

4.再將已歸一化 90° 的NEXAFS圖譜進行特徵峰配湊（peak fitting），在配湊的過程中固定由步驟3獲得特徵峰能量與半高寬等參數進行圖譜配湊。配湊結果再扣去原本在步驟3已知的特徵峰所剩下的結果即為樣品的背景吸收圖。剩下的背景吸收圖譜代表為在量測過程中並不會隨著光源角度變化而改變的吸收值，在後續步驟處理中減去此背景圖譜並不影響結果。

5.將剩下所有的圖譜都減去由步驟4所獲得的樣品背景吸收圖之後即可獲得沒有背景干擾的圖譜，利用這些去除背景干擾的圖譜再一次進行能量配湊，顯示在各種不同光源入射角度之下各特徵峰強度的改變。

6.將步驟5中各入射角度下強度值都對中間值入射角度 55° 強度作比例，再根據圖 2-9 X 光入射角與分子傾角的強度關係圖確定分子在樣品表面上的傾角。

3.11 AFM實驗方式

在進行AFM要先將矽晶片切割成大小約為 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 大小左右的小晶片，因為在探針量測技術大部分都有樣品大小限制。樣品大小與樣品槽大小相近似除了可以讓樣品平貼在樣品槽底部之外，還

可以讓量測過程中針尖比較不容易受到樣品高度不均勻造成漂針現象。

先將樣品用雙面膠平貼在圓形磁鐵上，在處理有刷膜樣品時要注意刷膜方向固定與樣品槽方向成平行。另一方面將AFM探針固定在探針掃描器上，AFM探針外觀為梯形，在將探針固定時要注意將梯形長邊向下，使針尖可以接觸樣品，如圖3-12。將樣品固定放好在掃描平台上，使用光學顯微鏡配合螢幕將AFM探針放置在顯微鏡中央，之後開啟AFM雷射點，將AFM雷射點準確的瞄準探針前端。仔細調整雷射位置與反射鏡，將AFM儀器底下的sum數值調整到最大值。最後調整樣品平台的水平使兩數值都趨向零。AFM裝置如圖3-13。

開始掃描樣品時，可以根據樣品狀況調整探針對表面的力道大小、掃描範圍、顯示高度與回饋電流等參數。AFM圖片可以顯示出表面的粗糙度與表面的高低起伏程度，透過這些圖形的變化可以推測樣品的成長速率與表面關係、刷膜對於巨觀表面形貌的改變和真空蒸鍍分子在不同處理過的表面上的形貌不同。



圖3-12 AFM探針放置圖。



圖3-13 AFM儀器裝置圖。

3.12 有機場效電晶體製作與量測^{31-34,56}

在這次的實驗中除了了解矽晶片表面修飾與分子間的作用之外，透過基本科學研究然後將結果應用在半導體元件是這次實驗的另一重點。對於有機場效電晶體的製作可以分為幾種不同的形式，而在這次的實驗中選擇的是 n 型式的有機場效電晶體製作，製作為top-contact的型式。

有機場效電晶體製作方式由中央研究院化學所陶雨台教授、翁守正博士、同步輻射中心元件科技小組許博淵博士與蔡元浩先生指導與建議。電晶體線路設計為一有機半導體材料寬度為 1 mm，源極與汲

極則是橫跨在其上方，源極與汲極選擇的材料為金，兩極之間的線距為 0.1 mm。

電晶體的基材選用重度參雜 n^+ 型的Si (100) 晶片，在晶片正面特別成長一層厚度為 300 nm厚的二氧化矽層，此二氧化矽作為元件中絕緣層，晶片背面則為元件中的柵極，為使導電更加容易故選用重度參雜的矽晶片。有機半導體材料選擇五環素（五環素是屬於 p 型的半導體材料），由以上這些材料與設計製造有機場效電晶體。

製作流程：

- a. 先將買來的晶片切成 16 mm× 16 mm大小，以配合蒸鍍罩與元件的設計。
- b. 將已經切好的晶片置於piranha 溶液中 ($H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3$ 的比例混合)，隔水加熱（溫度約 $90^\circ C$ ）至少 5小時。目的為去除晶片表面吸附的污染物。
- c. 晶片經過甲苯（toluene）四氫呋喃（THF）、異丙醇（isopropanol）與去離子水（DI water）四個不同溶液超音波震盪 5分鐘，完成之後用氮氣吹乾晶片表面。
- d. 在超音波震盪同時配置好十八烷基三氯矽烷溶液體積比約為 0.5%。（無水三氯矽烷溶液：十八烷基三氯矽烷 75 μL 溶入15 mL 無水甲苯中）
- e. 將吹乾的晶片平放到十八烷基三氯矽烷溶液中，並且浸泡兩天。浸泡過的晶片再放進乾淨的甲苯溶液中超音波震盪5分鐘兩次。之後依序用四氫呋喃（THF）、異丙醇（isopropanol）與去離子水（DI water）超音波震盪 5 分鐘。
- f. 將晶片分類為有刷膜與無刷膜的兩類（刷膜方式與3.3相同），之後連同蒸鍍罩與自行設計的樣品固定槽藉由樣品傳送技術送入超高

實驗系統中蒸鍍五環素。樣品固定槽、五環素蒸鍍罩與真空傳送套件裝置如圖3-14。

- g. 蒸鍍好五環素之後，換上另一組蒸鍍罩與樣品固定槽送至同步輻射許博淵博士離子佈值設備中蒸鍍金電極 6 nm厚。完成有機場效電晶體的製作。樣品固定槽與金蒸鍍罩裝置如圖3-15。
- h. 在步驟f、g中樣品保存方式為放入高真空環境中（約 10^{-6} torr），以避免空氣中微粒或其他不必要分子吸附在晶片上。最後以三點探針儀器（4155C Semiconductor Parameter Analyzer）量測電晶體性質並算出電洞遷移率（mobility）。

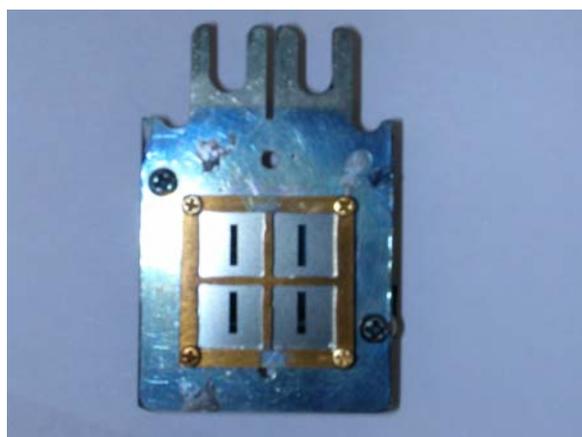


圖3-14 樣品固定槽、五環素蒸鍍罩與真空傳送套件裝置圖。

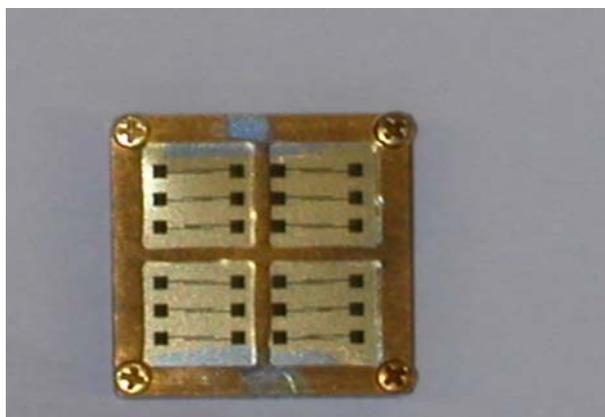


圖3-15 樣品固定槽與金蒸鍍罩裝置。

第四章 實驗結果與討論

4.1 蒸鍍速率

在超高真空腔體中以背景壓力吸附正辛硫醇至Au(111)，吸附量由200 L~900 L。根據文獻資料此類的蒸鍍方式將會在金表面上形成單層條紋相 (stripe phase, $9\frac{1}{2} \times \sqrt{3}$) 吸附，並且將不會有第二層的物理吸附⁶⁰⁻⁶²。其排列如簡圖4-1。

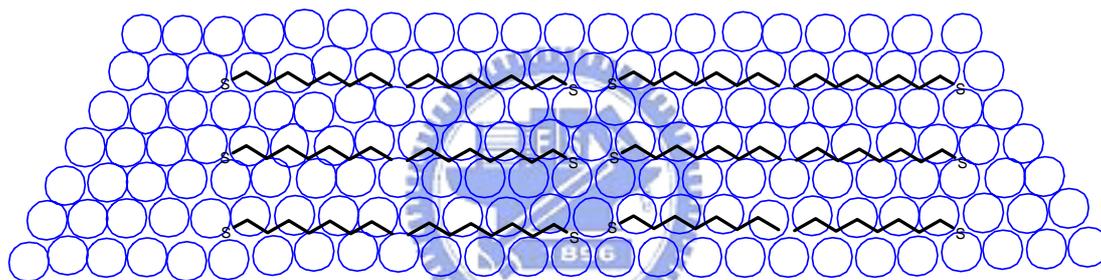


圖4-1 正辛硫醇在Au(111)上形成條紋相($9\frac{1}{2} \times \sqrt{3}$)吸附示意圖。

由此系統的XPS能譜資訊可以知道在金表面上形成一層分子將會減低金peak強度，此強度與乾淨的金強度互相比較如下：

選用光源為400 eV的數據

$$\text{乾淨 Au}4f_{7/2} \approx 8560 \text{ cps} \quad (4-1)$$

$$\text{背景蒸鍍正辛硫醇900 L Au}4f_{7/2} \approx 6941 \text{ cps} \quad (4-2)$$

$$\text{單層有機物使金的強度降低比例} \frac{6941}{8560} = 0.81 \quad (4-3)$$

由式(4-3)可知：若單層平躺有機物覆蓋於Au(111)表面上使Au4f_{7/2}特徵峰強度降低比例為0.81。換言之，當Au4f_{7/2}特徵峰強度降低比例為

0.81時，可以代表Au(111)表面上有單層平躺有機物覆蓋。

蒸鍍五環素分子至Au(111)表面上，而根據文獻資料可以知道五環素分子在於金表面上的成長方式為先形成一層平躺的分子層之後會以島狀成長，而若是在SAM表面蒸鍍上則為直立方式成長⁷²⁻⁷³，如圖4-2。蒸鍍五環素於金表面時間以10秒鐘為間格取蒸鍍時間分別與Au4f_{7/2}強度衰減比例和C1s強度增加比例關係，如圖4-3。在圖4-3中可以用內差法大約估算出強度減弱數值為0.81時其蒸鍍時間約為13秒。據此估計在金上蒸鍍五環素單層分子所需時間為13秒鐘。

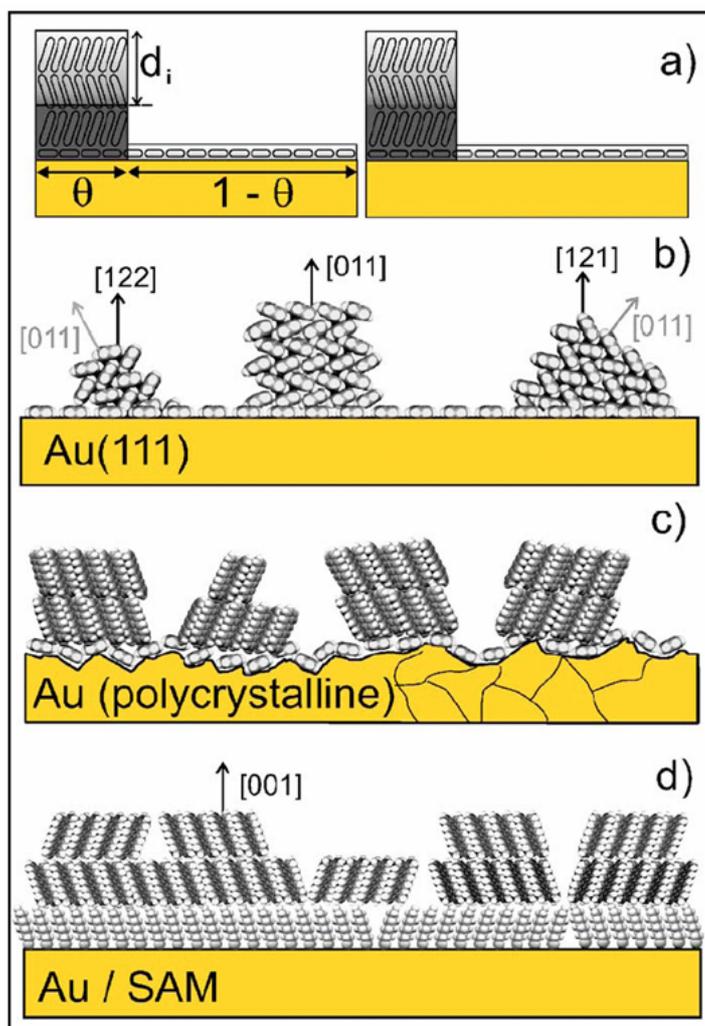


圖4-2 五環素分子在各種不同金表面排列方式示意圖⁷³。

Dependence of XPS Intensity ratios with the deposition time of pentacene

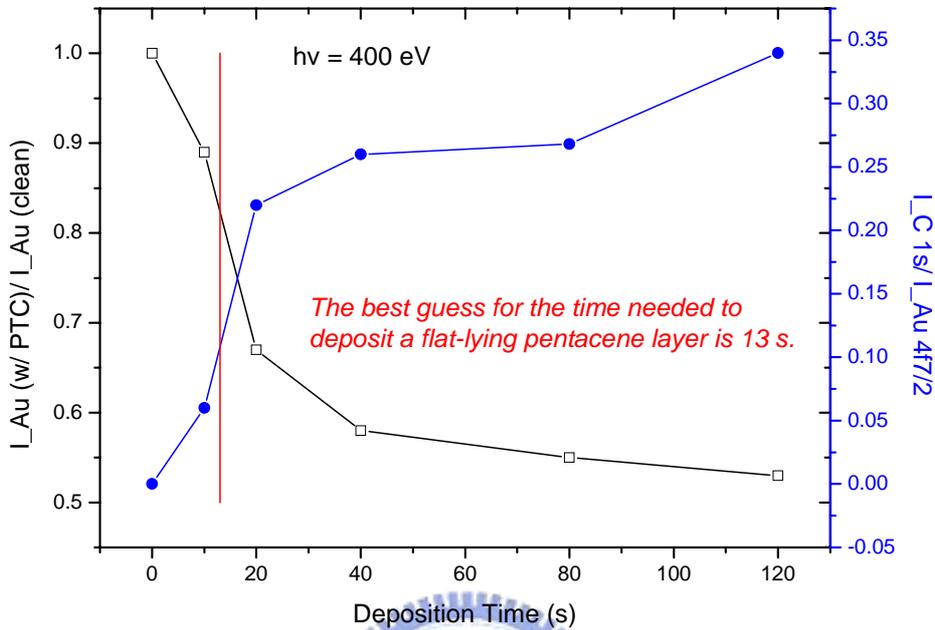


圖4-3 蒸鍍五環素時間與Au4f_{7/2}特徵峰強度衰減比例與C1s特徵峰強度增加比例關係圖。

實驗中五環素分子將會蒸鍍在自主裝單層膜上，此分子應該為直立方式成長在表面上。根據文獻資料⁷⁴已知五環素分子在X光繞射unit cell參數為 $\bar{a} = 5.916 \text{ \AA}$ 、 $\bar{b} = 7.588 \text{ \AA}$ 與 $\gamma = 89.95^\circ$ 。

一個unit cell所佔的面積 $\bar{a} \times \bar{b} \times \sin \gamma = 5.916 \times 7.588 \times \sin 89.95 = 44.8 \text{ \AA}^2$
 每個unit cell中有兩個直立五環素分子，每個直立五環素分子所佔面積 22.45 \AA^2

每單位面積下所擁有多少直立分子 $\frac{1}{22.54 \text{ \AA}^2} = 4.43 \times 10^{14} \text{ 個五環素} / \text{cm}^2$

已知每個五環素分子共有22個碳原子，每單位面積直立五環素分子碳原子總數為 $4.43 \times 10^{14} \times 22 = 9.7 \times 10^{15} \text{ 個碳原子} / \text{cm}^2$ (4-4)

$$\text{Au}(111)\text{單位原子數}1.2\times 10^{15}\text{個金原子}/\text{cm}^2 \quad (4-5)$$

$\frac{9.7\times 10^{15}}{1.2\times 10^{15}}=8.1$ ，大約8層厚度的碳原子層為一層直立五環素層。單層在

金上所需的時間為13秒鐘，因此 $13\times 8=104$ 秒為一直立層所需時間。

4.2 原子力顯微結果

在實驗中採用接觸式原子力顯微鏡掃描矽晶片表面，透過掃描的圖案瞭解成長的自組裝單層膜的結果與並且經過分析、推論在何種條件之下可以成長出最佳的自組裝薄膜。除此之外可以獲得將矽晶片表面處理乾淨且平坦的資訊與真空蒸鍍的五環素分子在不同條件下的形貌。



4.2.1 矽晶片表面處理結果

先由原本沒有經過任何處理的矽晶片表面AFM如圖4-4所示，可以發現到整個矽晶片表面上有許多的高低起伏，對於其表面均方根粗糙度（rms roughness，圖中簡寫為Rms）約在40 nm的範圍。而這樣的表面並不能夠接受，因此表面必須經過處理才能作為之後自組裝薄膜的基材。處理的方式為先經過modified RCA清潔（又稱為Ishizaka-Shiraki）過程⁵⁰，之後再觀察矽晶片表面其結果如圖4-5所示。可以觀察到表面的起伏狀況並沒有顯著的改善，且有部分的山丘狀的雜質在表面上，對於這些表面上的殘留物質可能在modified RCA清洗過程中並沒有辦法完全處理乾淨的污染物質大範圍表面均方根粗糙度為44.5 nm，小範圍內為12.67 nm。這樣的樣品表面不夠平坦仍須進一步處理過樣品表面。

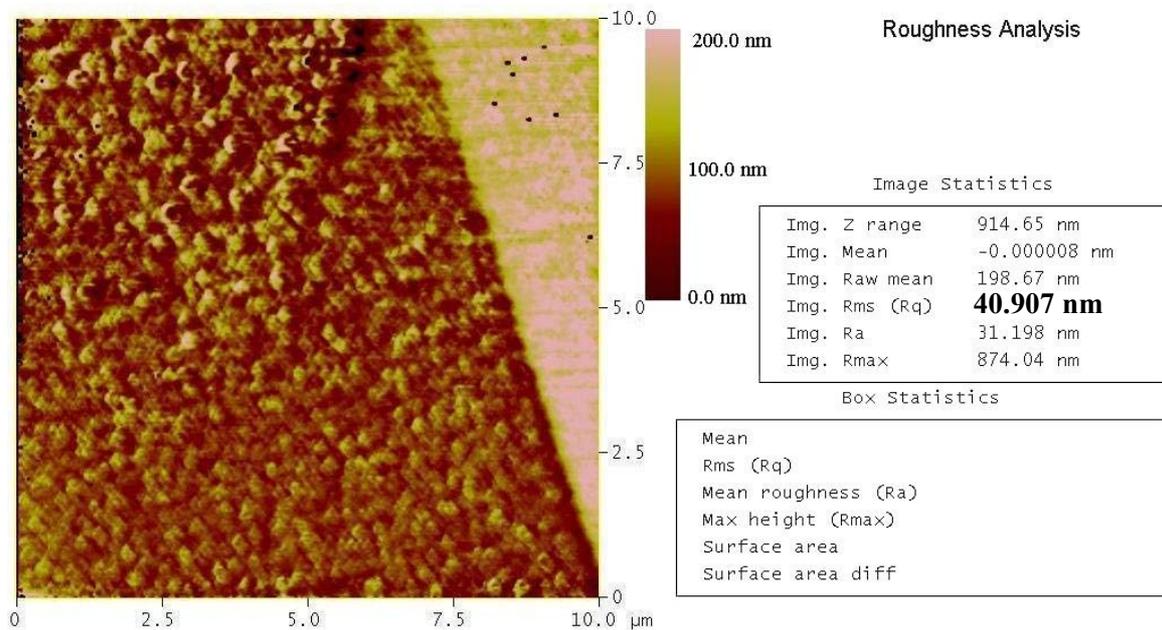


圖4-4 未經處理的矽晶片表面AFM影像，矽晶片表面粗糙。

為了達到良好的基材表面，若只以modified RCA清洗過程的矽晶片表面並不足夠，需要進一步處理基材表面。根據文獻可知piranha溶液亦可以去除矽表面的污染物質⁵¹⁻⁵⁶。因此將經過modified RCA清洗的矽晶片置入piranha溶液加熱去除表面污染物質。經過piranha溶液加熱5小時之後矽晶片結果如圖4-6所示。由圖中可以發現矽晶片有相當大的改善，大範圍表面的均方根粗糙度降到只有0.815 nm的範圍。經過piranha的處理過程可以讓表面呈現極佳的狀態，透過AFM圖形決定製備良好基材的條件為先經過RCA清洗之後還需要在piranha溶液煮沸5小時。

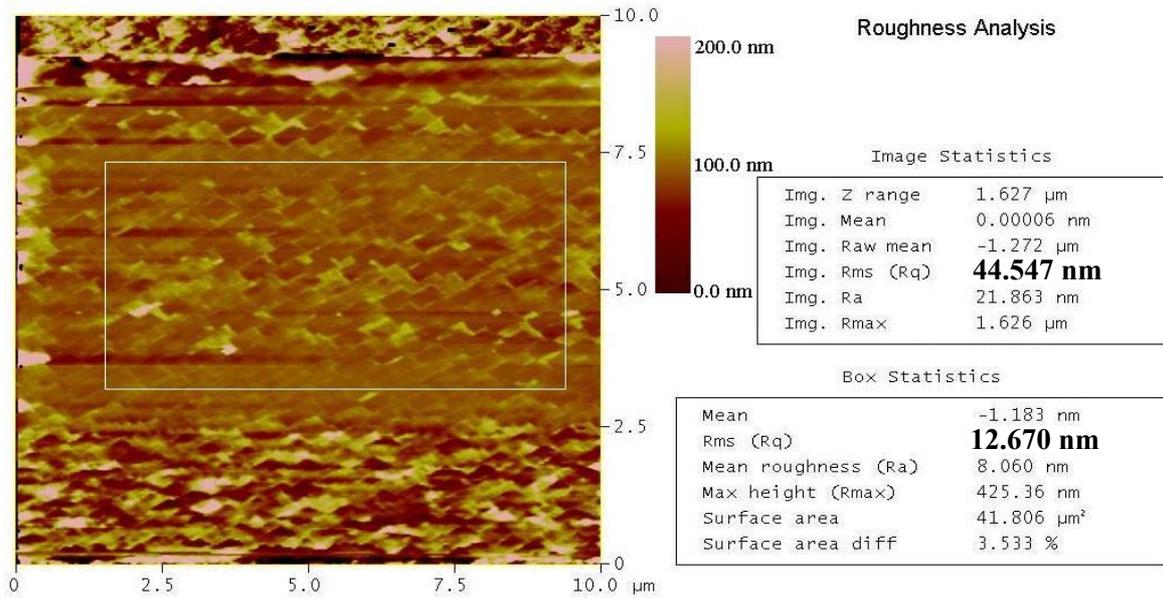


圖4-5 經modified RCA處理的矽晶片表面AFM影像，矽晶片粗糙度下降。

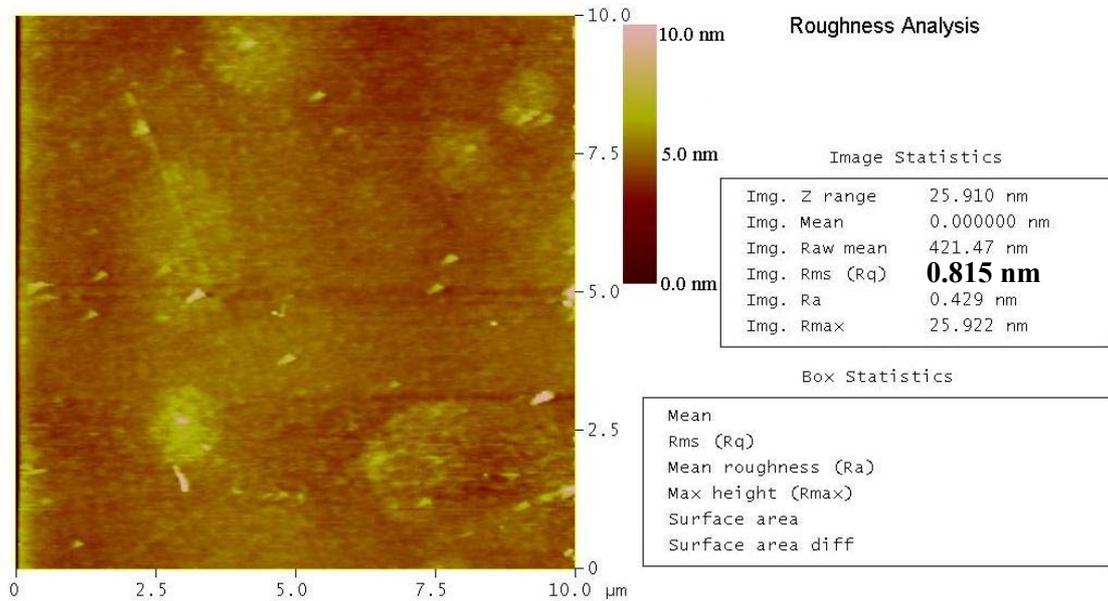


圖4-6 再經過piranha溶液加熱5小時矽晶片表面AFM影像，矽晶片表面平坦。

4.2.2 OTS自組裝薄膜結果與最佳製備條件

由上小節AFM影像決定基材在進行自組裝薄膜前所需的前置工作。將平坦的矽晶片平整放入無水OTS溶液之中，給予不同浸泡時間觀察自組裝薄膜成長結果。圖4-7~4-9分別為浸泡時間1.5小時、84小時與7天之後的AFM影像。

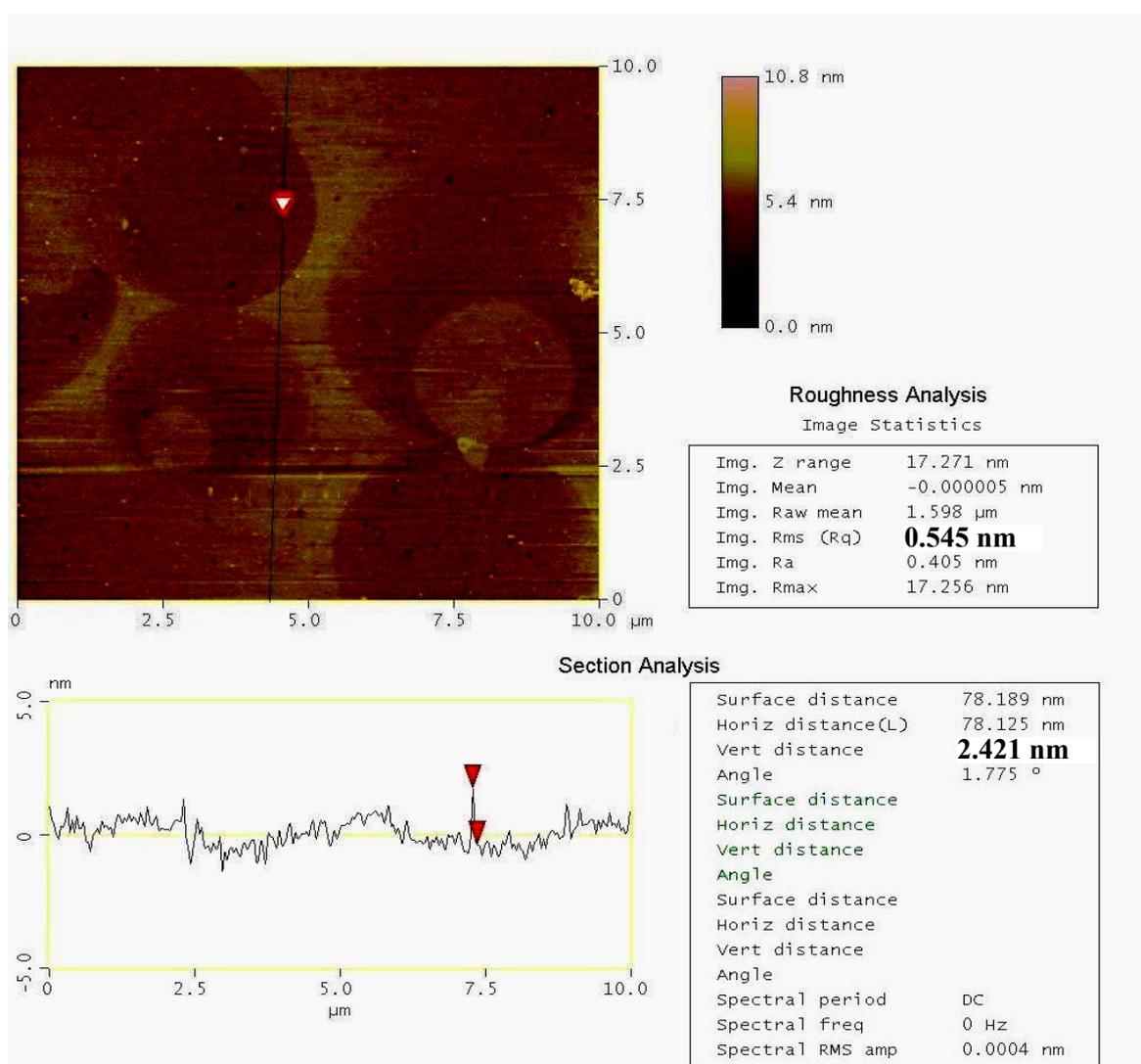


圖4-7 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡1.5小時。

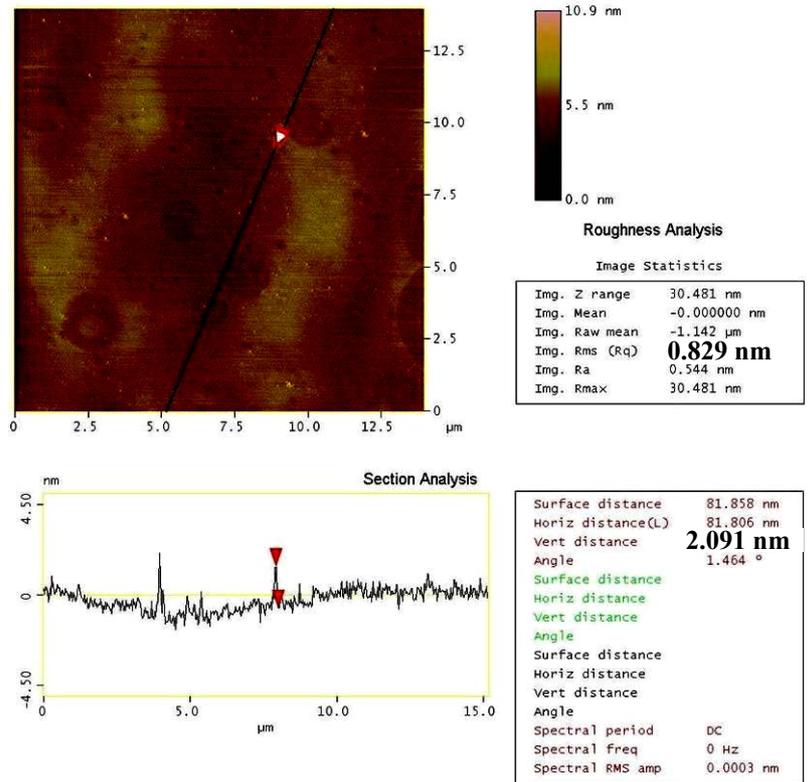


圖4-8 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡84小時。

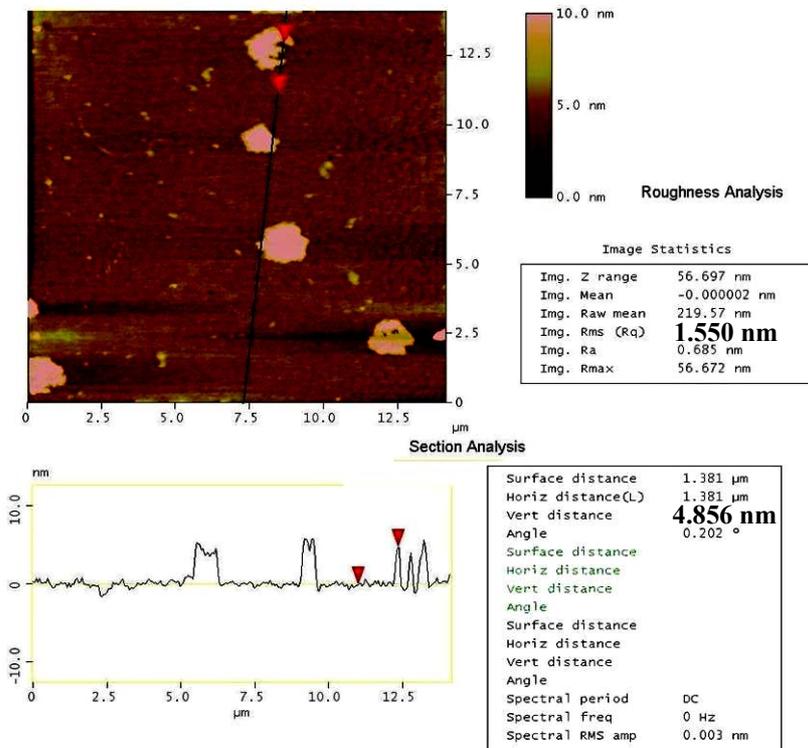


圖4-9 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡7天。

無水OTS溶液浸泡1.5小時AFM影像（圖4-7）可以觀察有許多點相對於其他表面為高，對於這些點高度分析發現其高度約在1.5~2.4 nm範圍。由文獻資料可知OTS分子成長在二氧化矽表面高度大約2.43 nm^{51,75}。透過文獻與實驗結果可以推論這些高點應該就是OTS分子成長在二氧化矽表面上，但是並沒有蓋滿表面。無水OTS溶液浸泡84小時AFM影像（圖4-8）可觀察到樣品具有平坦的表面，但在這平坦表面可以找到部分高度不太一樣的部分，這高度大約為2.4 nm根據前面所敘述這些高點也是OTS。無水OTS溶液浸泡7天AFM影像（圖4-9）可以看到類似小山丘高度在表面形成，而高度（2.4 nm~7.2 nm）為OTS高度的整數倍數。

上述AFM影像顯示在三種條件下製備的OTS形貌並未達到很好的程度，因為不論是浸泡時間長短都仍然可以在表面上觀察到許多明顯高點存在。為了有平坦且幾乎沒有缺陷的自組裝表面將浸泡時間更改為48小時並且以AFM觀察表面狀況結果如圖（4-10）。無水OTS溶液浸泡48小時結果相當的理想，其表面均方根粗糙度只有0.748 nm相對於其他浸泡時間有更平坦的表面，浸泡48小時成長的OTS自組裝薄膜為之後一系列實驗條件。

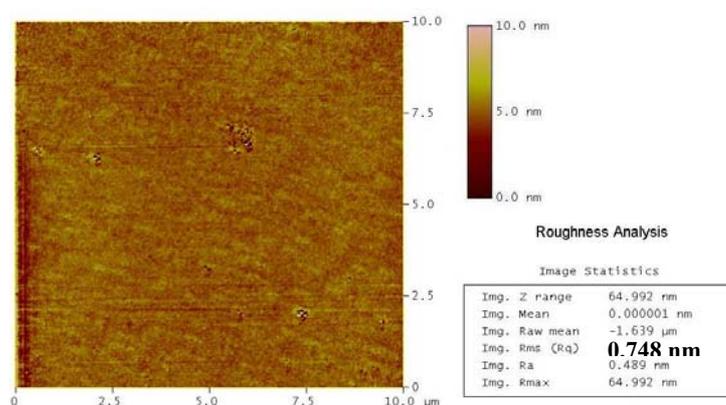


圖4-10 OTS的AFM影像，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48小時。

另一方面，在有水OTS溶液條件（水濃度為OTS濃度的10倍）之下，取其AFM圖形，浸泡時間控制為3天與7天，結果如圖4-11與4-12。由這兩張結果可以明顯看到在此條件下OTS會形成呈現石筍狀高度差異很大的表面。這樣的結果與上面不刻意加入水分表面有完全不同表現。可以得知OTS成長時對於溶液中水分的多寡非常的敏感，且幾乎決定了表面好壞。在浸泡時間3天與7天影像中，可以發現到浸泡3天樣品表面石筍狀高度大約都在10~20 nm左右，有小部分為高度約為40 nm；浸泡7天樣品表面高度則呈現更大的變化，高度大約為50 nm左右，但有部分高度甚至超過100 nm以上。因此在有水OTS環境下浸泡時間愈長會造成OTS成長高度愈高且表面高度差異程度愈大。

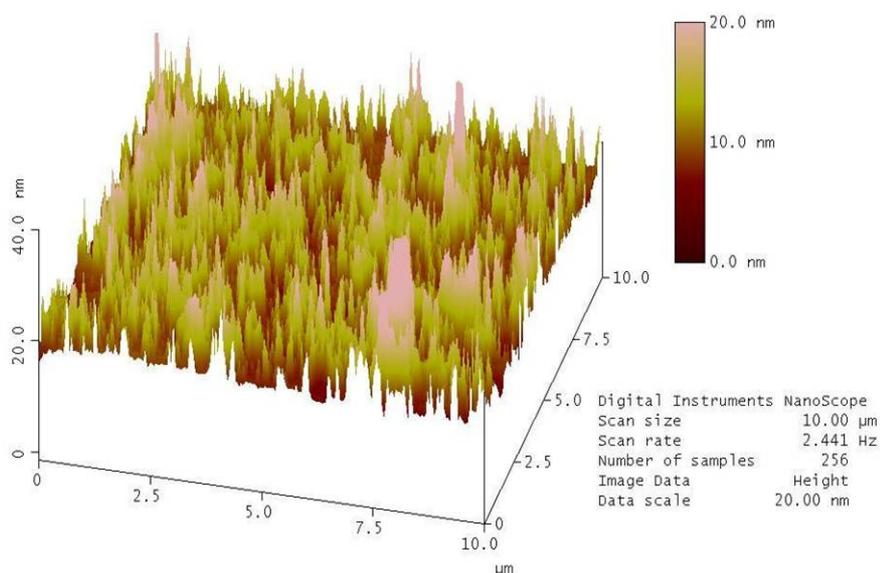


圖4-11 OTS的AFM影像，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天。

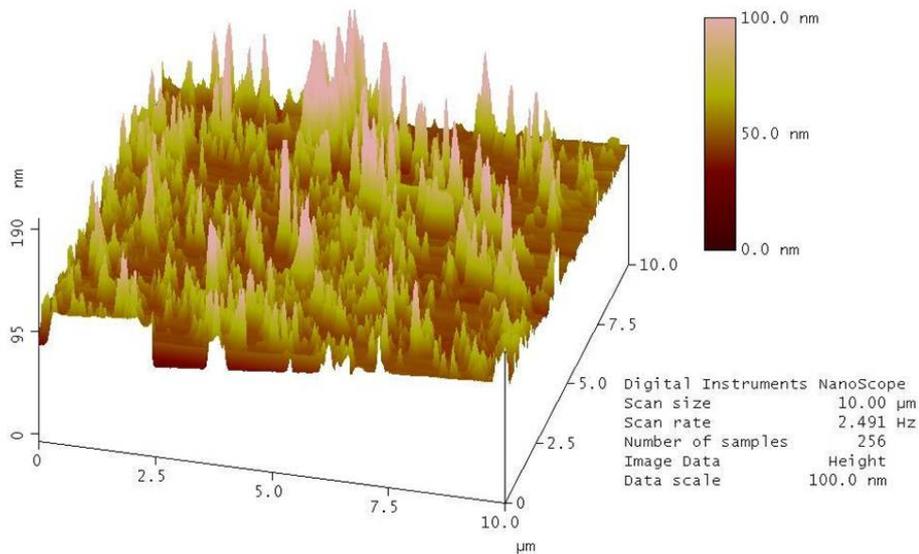


圖4-12 OTS的AFM影像，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7天。

由AFM影像可以知道水在OTS成長時中影響甚大。在文獻中對於OTS在二氧化矽成長機制有許多模式被提出⁵¹，如圖4-13。在這些條件成長機制在無水與有水溶液完全不同，若是使用無水溶劑且在乾燥環境下，OTS先與吸附在二氧化矽表面上的少量水反應脫去HCl，之後OTS直接再與表面的二氧化矽形成矽氧鍵結，最後在表面上才會與相鄰的OTS鍵結形成完整的自組裝薄膜。在這反應機制下OTS不會形成多層膜結構。然而在另一條件之下，溶劑環境有大量水分（約為OTS濃度數倍），反應機制則完全不同，OTS分子在有水環境之中先反應脫去HCl而互相連接在一起，其中部分分子再連接到二氧化矽表面上。這樣機制將會形成島狀成長（island grown）並且形成多層膜。由這兩種不同成長模式可以知道OTS在形成自組裝薄膜時溶液中水含量多寡將影響表面。根據AFM實驗結果可以得知這次實驗的環境

中仍然有少部分的水存在（甲苯試劑含水量小於10 ppm），而造成有部分會形成島狀成長，而大部分都仍然為薄膜的環境。由AFM影像推斷在實驗中最佳化的自組裝薄膜條件為不刻意加入水的甲苯環境中浸泡48小時。



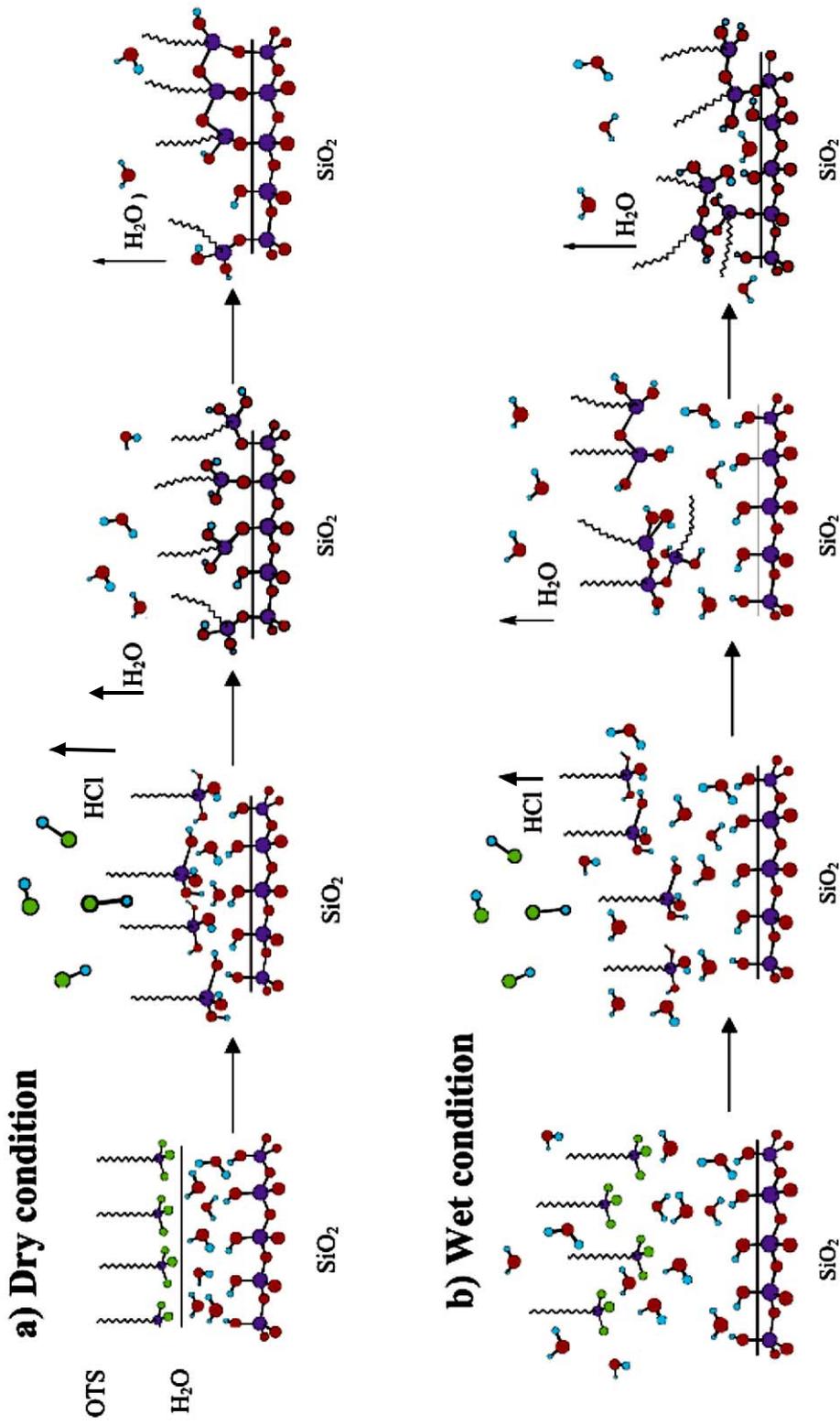


圖 4-13 OTS 在不同條件下成長機制 (a) 無水環境下 (b) 有水環境下⁵¹。

4.2.3 經刷膜處理的OTS自組裝薄膜AFM觀測結果

在這部分所觀測的樣品皆為使用刷膜技術處理的OTS自組裝薄膜表面，觀察在各種不同條件下OTS自組裝薄膜樣品經刷膜處理過後是否有差異，並且與上述未經刷膜處理過的樣品結果比較之。首先討論經刷膜處理無水環境OTS自組裝薄膜，無水OTS溶液分別浸泡1.5小時、48小時、84小時與7天之後再經過刷膜處理的樣品AFM影像（如圖4-14所示）。藉由影像粗糙度分析各條件下均方根粗糙度結果—浸泡1.5小時樣品rms = 0.325 nm、浸泡48小時樣品rms = 0.333 nm、浸泡84小時樣品rms = 0.920 nm與浸泡7天樣品rms = 0.816 nm。可以明顯發現透過經過刷膜處理的樣品比起原本未經刷膜處理的樣品平坦許多，尤其在浸泡84小時與7天圖形明顯表現出來。經過刷膜過程在原本樣品中應有多層OTS較高處消失，相對於未刷膜結果（圖4-8與圖4-9）表面更為平坦。浸泡時間48小時再經過刷膜處理結果讓表面均方根粗糙度下降到 0.333 nm（小範圍下降到0.207 nm），這樣的平坦度可以作為後續實驗試做有機場效電晶體的基材，確保有機場效電晶體基材表面平整度有相當的水準，並且期望在這條件下的場效電晶體性質有較佳表現。

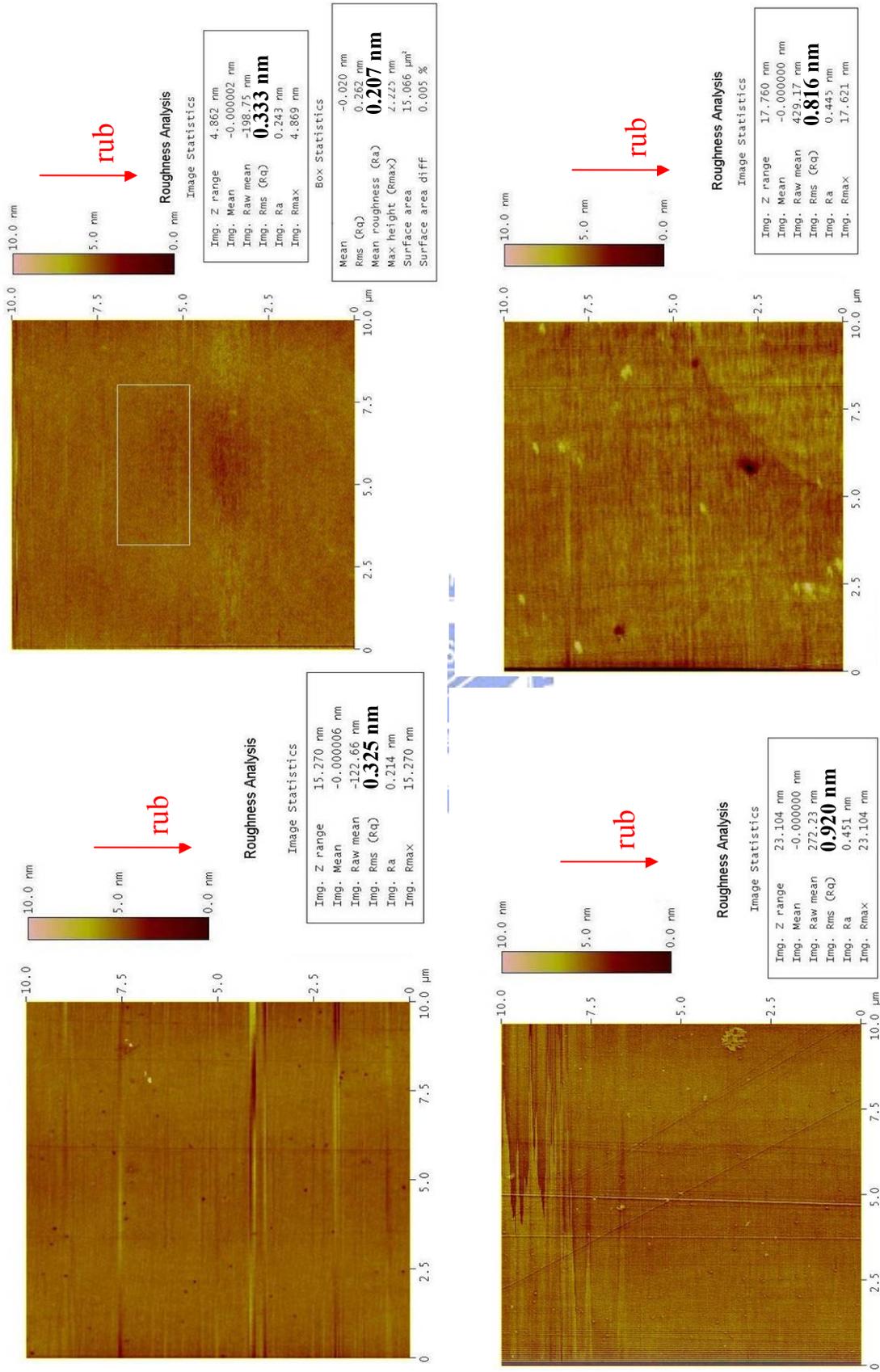


圖 4-14 OTS 經刷膜處理的 AFM 影像，(a)無水 OTS 溶液浸泡 1.5 小時(b)無水 OTS 溶液浸泡 48 小時

(c)無水 OTS 溶液浸泡 84 小時(d)無水 OTS 溶液浸泡 7 天。

有水環境下OTS多層膜對於刷膜結果（圖4-15）也是有相同的發現，對於高度相對高的部分都會因為刷膜而被去除，留下的部分為高度相當的部分，因此也可以觀察到相對於原本有極大差異的圖形表現。對於刷膜技術處理過的OTS表面會由於刷膜帶走多層部分使整體表面平坦化且大範圍整體粗糙度有顯著下降。在AFM影像中，可以發現到表面上都有明顯直條紋的圖案出現，且這些條紋的高度大約在20 nm以下，與其他條件的樣品有明顯的差異存在。

仔細觀察這些條紋圖案可以發現到條紋方向與刷膜方向成平行。推測這些條紋的來源為有水OTS溶液所形成的石筍狀的OTS分子多層結構受到刷膜絨布的破壞而造成。刷膜過程中絨布對於樣品上有強烈的機械作用力，而這作用力沿刷膜方向在樣品上留下刮痕（在無水OTS溶液條件下也有刮痕存在，但並不明顯）然而在有水環境下，因樣品表面上有許多高低差異太大的石筍狀OTS分子多層結構受到刷膜而造成結構末端斷裂，使原本樣品高度差異改變至高度差約在20 nm左右。但有部分多層結構並沒有受到刷膜而造成斷裂，而會跟隨著刷膜滾筒方向移動並且受力變形，受力變形方向與刷膜方向平行，這些受力變形的多層膜結構就為AFM影像中看到直條紋狀結構。因此在水條件下可以明顯觀察到刷膜對表面的作用力並且造成表面有明顯因刷膜產生的直條紋與石筍狀結構被破壞使得高度差約為20 nm左右。

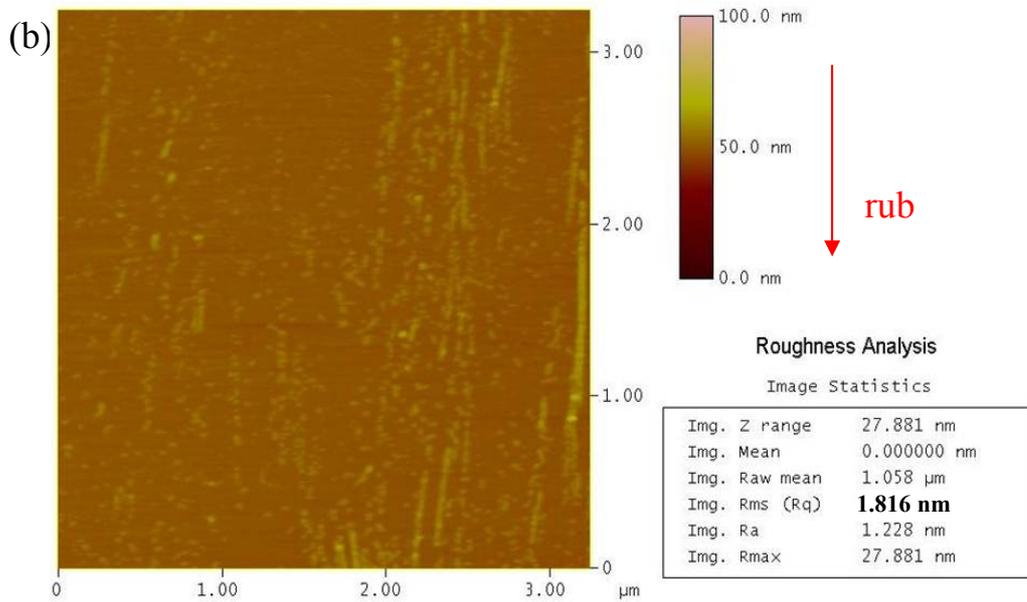
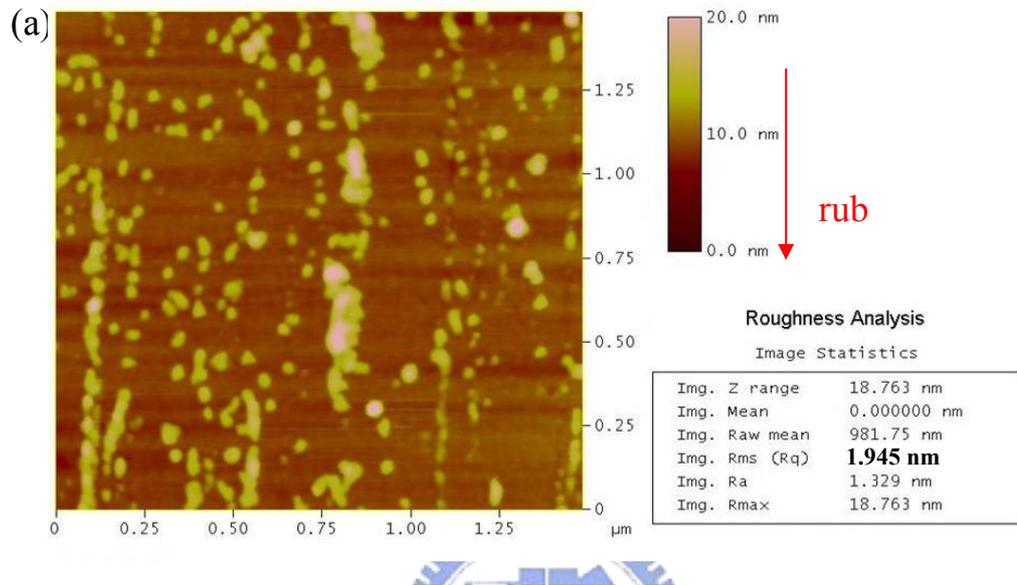


圖4-15 OTS經刷膜處理的AFM影像，(a)有水OTS溶液浸泡3天(b)有水OTS溶液浸泡7天。

4.2.4 真空蒸鍍五環素分子AFM影像

在這次實驗中五環素分子是討論的另一重點，實驗過程中利用真空蒸鍍技術將五環素分子蒸鍍到不同的基材上之後取其AFM影像。在有刷膜與無刷膜OTS自組裝薄膜蒸鍍上不同厚度的五環素，蒸鍍時間分別為2分鐘（約一個直立五環素分子層）與10分鐘（約六個直立五環素分子層）。從蒸鍍時間為2分鐘的影像（如圖4-16，(a)為基材未經刷膜處理，(b)為基材經刷膜處理）可以看到在未經刷膜處理基材上所蒸鍍的五環素分子分布區域比較小且圖案中各部分看起來都是個別獨立並且沒有相互的連接。而在有刷膜處理的基材上的影像則相當的不同，圖中可以看到再原本應該是獨立存在於表面上的五環素分子開始有相連接的部分存在，整個影像有一種互相連結的樣式出現。在圖形的切面圖中可以觀察到兩個不同基材會有不一樣的表現，在基材未經刷膜處理的影像中，五環素分子分布並不均勻，高低差距大約為4.0 nm且在影像高度差距非常固定。在基材經刷膜處理影像中則有另一種表現，在此條件之下影像與影像切面圖可以看到五環素分子分布較為均勻，並且高度差距約為2.89 nm左右較未經刷膜處理的樣品為低。會產生如此不同的結果推測應為五環素分子在這兩種基材上成長的模式並不相同所造成。若基材未經刷膜處理，推測五環素分子在表層部分會傾向以各自獨立方式在表面上成長；若基材經刷膜處理，在影像中會有互相連接的形貌，在切面分析時也同樣表現出分子高度差距不大，據此推測五環素分子成長時會受到分子間作用力影像較大，而以層狀方式成長。

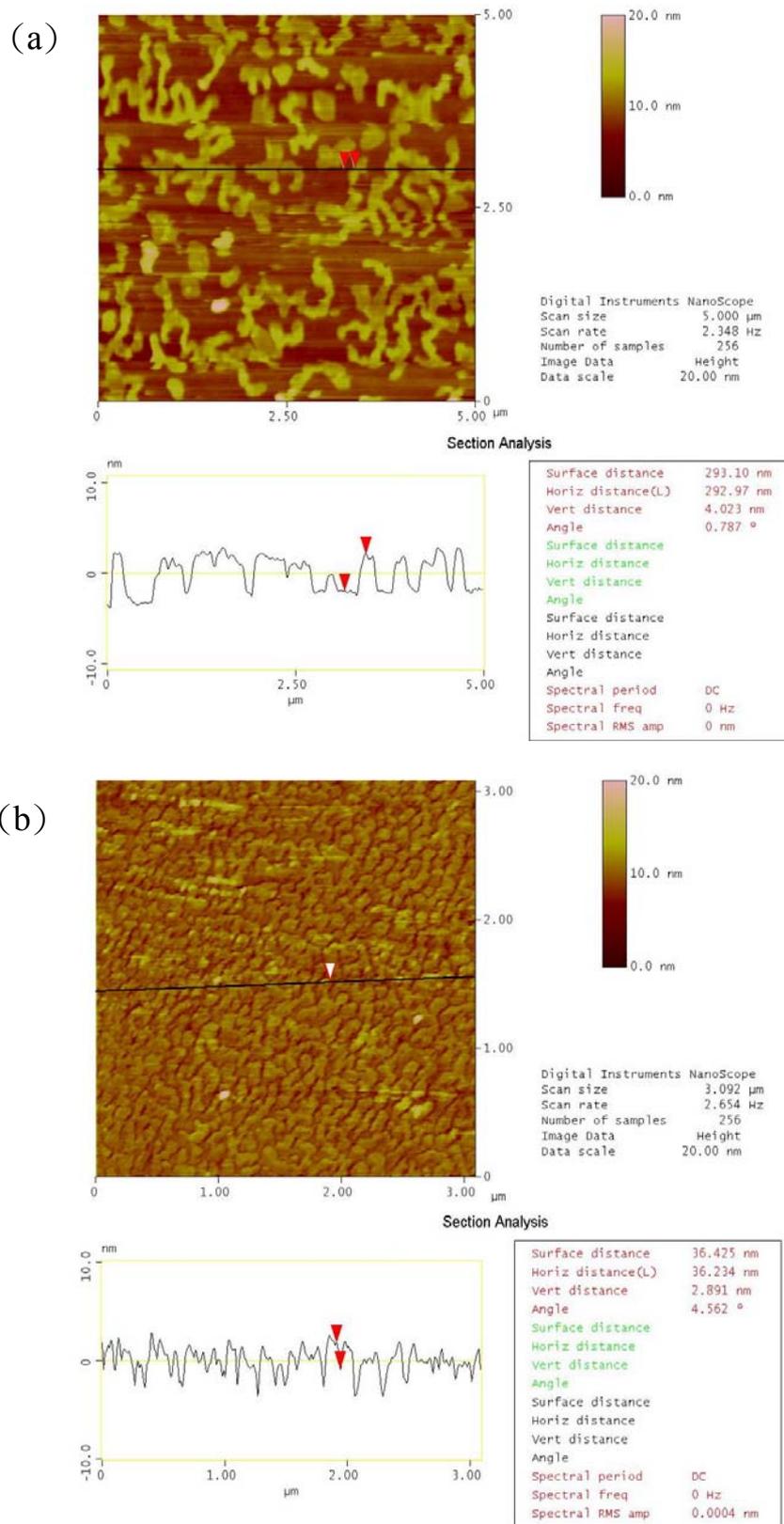


圖4-16 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間2分鐘 (a)

基材未經刷膜處理 (b) 基材經刷膜處理。

蒸鍍時間為10分鐘的影像（如圖4-17，(a)為基材未經刷膜處理，(b)為基材經刷膜處理），其表面形貌也有相當差異存在，將五環素分子蒸鍍至未經過刷膜處理基材影響結果可以觀察到樣品形貌上為山丘狀的高低起伏滿大的形貌，若五環素分子蒸鍍至經刷膜處理過的基材表面上形貌則相對有良好排列與高度會以層狀且平坦的分布。這些平坦有如高原狀會互相連結在一起，相鄰個體會互相連接的效果。這樣的結果與蒸鍍2分鐘結果相比較，可以清楚描述出五環素在不同基材條件下會有不一樣成長模式。在未經刷膜的基材上，五環素分子會以各自獨立方式在表面上成長，成長模式為島狀堆疊方式，因此在不不論在蒸鍍2分鐘或是10分鐘形貌高度差異頗大，且在蒸鍍10分鐘影像中有極深缺陷存在。另一方面，在經刷膜的基材上，五環素分子以層狀方式在表面上成長，在蒸鍍2分鐘形貌為五環素分子依分子間作用力成長於表層，緊接著當第一層覆蓋滿之後在繼續以層狀方式（layer-by-layer）成長，因此在蒸鍍10分鐘的形貌顯示出高原狀的表面。因此五環素分子在成長時會受到基材的影響甚大，在未經刷膜的基材上五環素分子位島狀堆疊方式成長；在經過刷膜基材上的五環素分子則為層狀方式成長。透過五環素分子有此兩種不同成長模式，可以預期五環素分子在這兩種條件之下會有不同的性質。

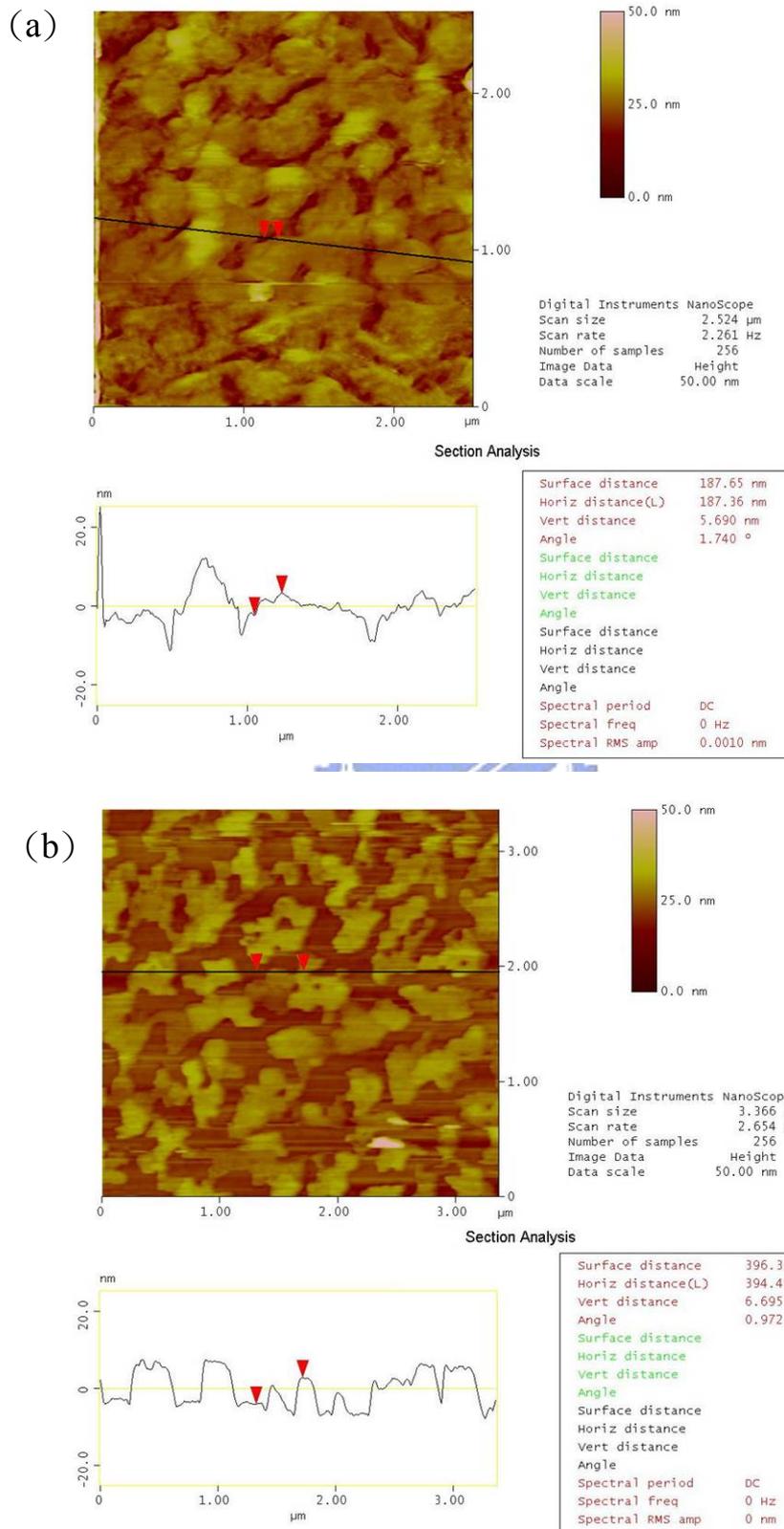


圖4-17 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間10分鐘(a)

基材未經刷膜處理 (b) 基材經刷膜處理。

4.2.5 4-Phentylbutyltrichlorosilane結果

實驗採用另一種三氯矽烷化合物4-Phentylbutyltrichlorosilane（以下簡稱4-PBTS）在二氧化矽基材上成長自組裝薄膜。浸泡時間依照原本OTS最佳浸泡時間為48小時並且分為未經刷膜處理過與經刷膜處理，分別取其AFM影像，其結果如圖4-18 (a)、(b)。在這兩張AFM影像中可以發現到其結果與OTS的結果相似，同樣經刷膜處理過的表面會相對平坦且原始較高處都會被刷膜掉。

在這兩種不同的表面上也同樣真空蒸鍍上PTC分子，其蒸鍍時間為校正過後應為單層PTC厚度的140秒，其AFM影像如圖4-19 (a)、(b)。由AFM影像可以看到PTC分子在未經刷膜處理過的基材上分散在各處，其形狀為一根根石柱狀的結構，其高低差為9.057 nm，並且可以觀察基材平面部分，這些部分與前小節所顯示的AFM影像形貌相似。因此推測五環素分子在未經刷膜處理的基材上為島狀的成長模式。然而經刷膜處理過的表面上PTC分子相對分佈均勻且比較平坦，分子高低差雖然較大（10.452 nm）但分布高度較為平坦，因此亦推測五環素分子在經刷膜處理過的基材上會以層狀成長模式形成五環素分子層。

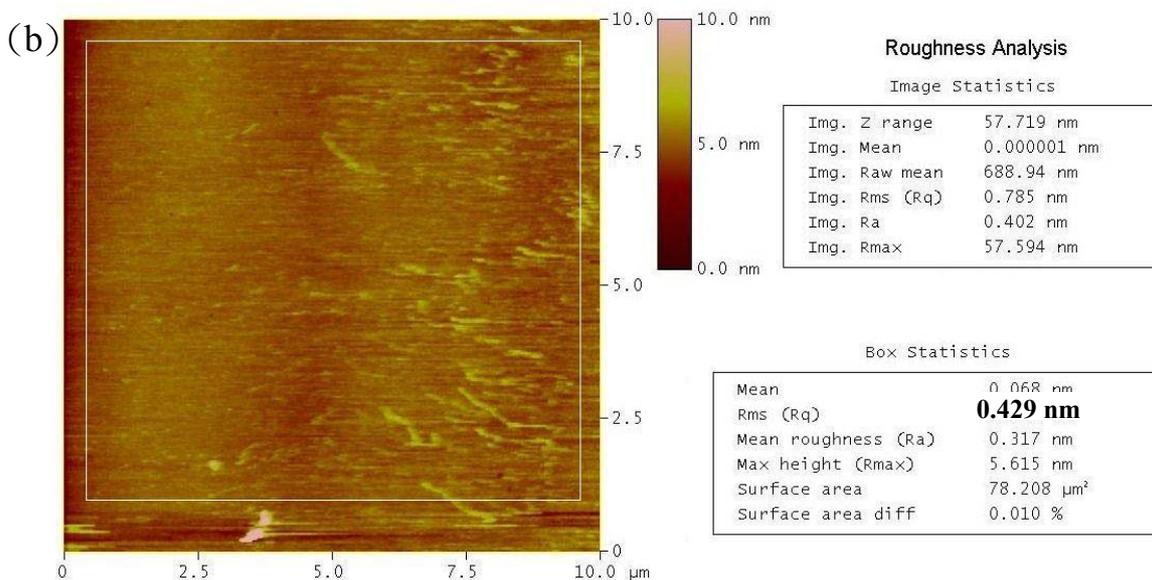
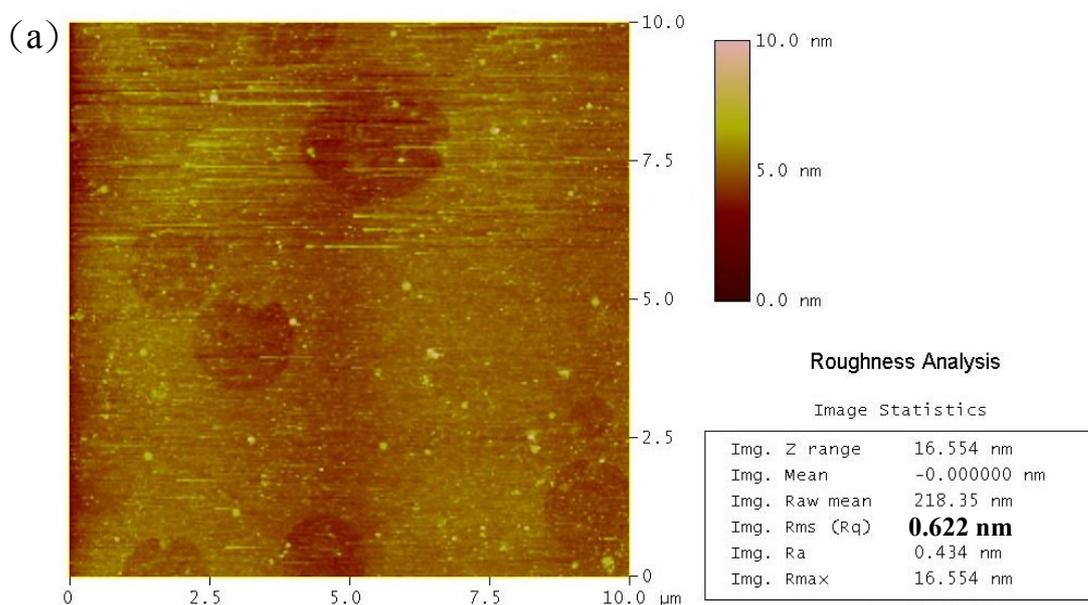


圖4-18 4-PBTS的AFM影像 (a) 無水4-PBTS溶液浸泡2天，未經刷膜處理 (b) 無水4-PBTS溶液浸泡2天，經刷膜處理。

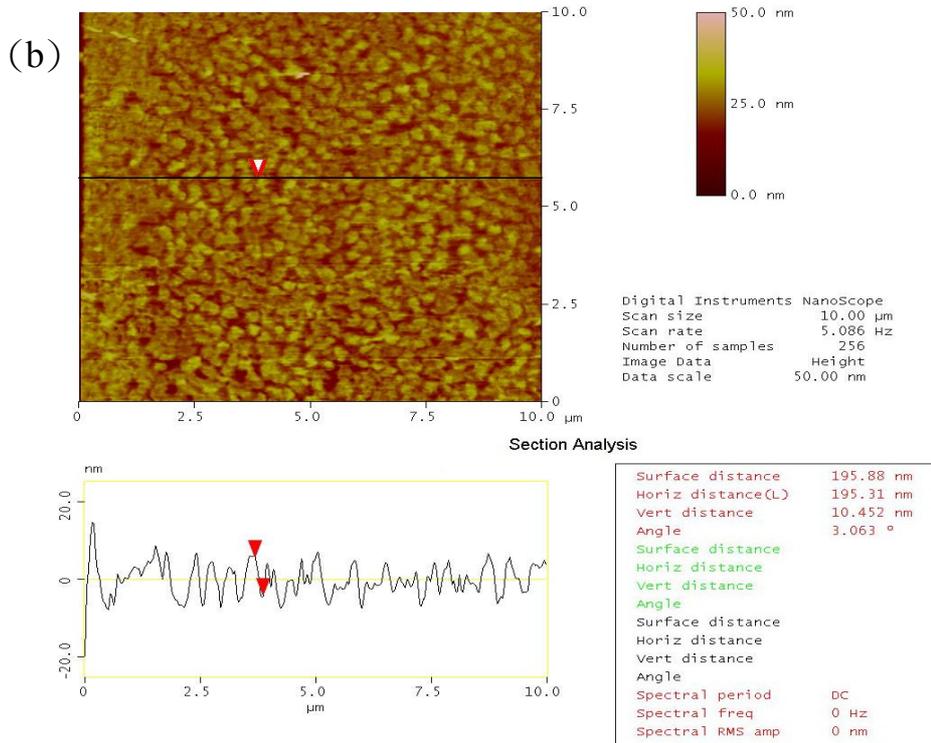
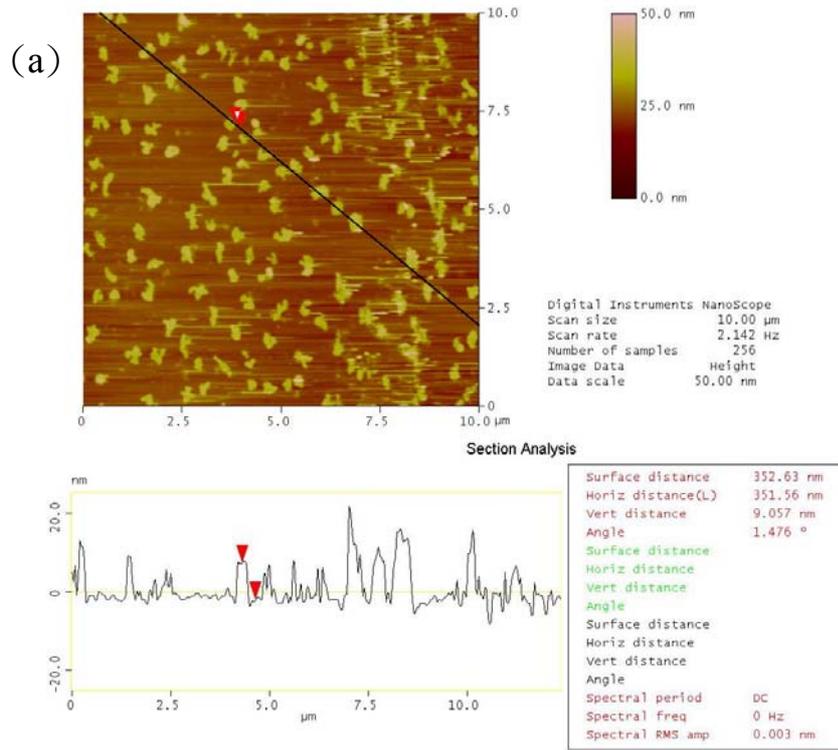


圖4-19 蒸鍍五環素分子至OTS表面的AFM影像，蒸鍍時間1分40秒

(a) 基材未經刷膜處理 (b) 基材經刷膜處理。

4.2.6 AFM影像觀察與分析結果整理

透過AFM影像可以獲得形貌與成長模式，以下為實驗結果整理並且簡單描述樣品間差異。

表4-1 Si(100)表面AFM影像結果整理：

樣品條件	粗糙度分析
Si(100)	rms 41 nm
Si(100)+RCA cleaning	大範圍 rms 44.5 nm 小範圍 rms 12.6 nm
Si(100)+RCA cleaning+5 hr piranha solution	rms 0.8 nm

基材Si(100)經RCA cleaning之後置於piranha solution 五小時可得到平坦的表面。

表4-2 無水OTS溶液浸泡AFM影像結果整理：

樣品條件	樣品分析結果
無水 OTS 溶液浸泡 1.5 小時	rms 0.54 nm 切面高度 1.5 ~ 2.4 nm
無水 OTS 溶液浸泡 84 小時	rms 0.829 nm 切面高度 2.0 ~ 2.4 nm
無水 OTS 溶液浸泡 7 天	rms 1.55 nm 切面高度 2.4 ~ 7.2 nm
無水 OTS 溶液浸泡 48 小時	rms 0.748 nm

OTS浸泡時間為48小時可以得到最平坦的自組裝表面。

表4-3 有水OTS溶液浸泡AFM影像結果整理：

樣品條件	樣品分析結果
有水 OTS 溶液浸泡 3 天	約 20 nm 高的石筍狀表面
有水 OTS 溶液浸泡 7 天	約 50 ~ 100 nm 高的石筍狀表面

在有大量水環境下，OTS分子會形成多層膜且為島狀的成長模式，樣品表面非常不平坦。

表4-4 各種條件下OTS自組裝分子膜經刷膜處理AFM影像結果整理：

樣品條件	樣品分析結果
無水 OTS 溶液浸泡 1.5 小時	rms 0.325 nm
無水 OTS 溶液浸泡 48 小時	大範圍 rms 0.333 nm 小範圍 rms 0.207 nm
無水 OTS 溶液浸泡 84 小時	rms 0.920 nm
無水 OTS 溶液浸泡 7 天	rms 0.816 nm
有水 OTS 溶液浸泡 3 天	rms 1.9 nm
有水 OTS 溶液浸泡 7 天	rms 1.8 nm

經過刷膜之後所有樣品表面皆有明顯平坦化，較高的尖狀突出結構部分易被刷膜絨布帶走或是受機械作用力而形變。

表4-5 蒸鍍五環素分子AFM影像結果：

樣品條件	樣品分析結果
蒸鍍時間 2 分鐘、基材無刷膜	獨立成長、表面高度差異較大
蒸鍍時間 2 分鐘、基材刷膜	互相連接成長、表面高度差異較小
蒸鍍時間 10 分鐘、基材無刷膜	山丘狀、島狀堆疊
蒸鍍時間 10 分鐘、基材刷膜	高原狀、層狀

基材經過刷膜處理過後會使五環素形貌呈現高原狀；基材未經刷膜處理則為島狀堆疊方式。

表4-6 4-PBTS自組裝薄膜系列AFM影像結果整理：

樣品條件	樣品分析結果
無水4-PBTS溶液浸泡48小時 未經刷膜處理	rms 0.622 nm
無水4-PBTS溶液浸泡48小時 經刷膜處理	rms 0.429 nm
蒸鍍五環素分子 140 sec 基材未經刷膜處理	石柱狀、表面高度差異較大
蒸鍍五環素分子 140 sec 基材經刷膜處理	互相連接成長、表面高度差異較小

基材經過刷膜處理過後會使五環素形貌呈現高原狀；基材未經刷膜處理則為島狀堆疊方式。

4.3 NEXAFS結果

有機分子在表面上的排列與位向性對於分子的許多性質息息相關，尤其是可導電的有機半導體材料分子的排列決定導電性好壞。在這次實驗中透過NEXAFS K-edge實驗結果分析各種分子在矽晶片表面的排列與經過刷膜分子排列是否有變化。在實驗中樣品極易受到輻射傷害（radiation damage）所以在取NEXAFS圖譜前確定樣品受X光照射位置不重複以確保圖譜變化不是因輻射傷害而來。實驗數據皆在同步輻射24A寬頻光束線，此光束線的X光極化率為85%（入射光電場強度有85%是分佈在電子儲存環環面，有15%是分佈在垂直於電子

儲存環面)。對於結果量測可以分為極角 (polar angle) 與方位角 (azimuth angle) 兩部分改變，其定義如下：極角 (polar angle, 以 θ 代表) 定義為 X 光相對於樣品表面的入射角度，方位角 (azimuth angle, 以 ϕ 代表) 定義為樣品受刷膜方向與 X 光次要電場方向 (垂直電子儲存環軌道面) 夾角，角度以順時鐘方向增加。在改變方位角 NEXAFS 實驗中，固定極角為 90° 。在極角變化 NEXAFS 結果，可以得知分子鏈與基材表面的夾角。在方位角變化 NEXAFS 量測結果，可以獲得分子鏈是否傾向於表面上的某一方位角的資訊。

4.3.1 無水環境下成長的 OTS 自組裝薄膜分子位向

OTS 分子為一長碳鏈後端與基材以矽氧鍵結互相連接的分子 (化學結構如圖 2-1)，在這分子中沒有 π 鍵的存在，因此在決定分子位向時需要使用差異光譜來分析分子的位向，分析流程於第三章第九節已有詳述在此不再重複。為了分析 OTS 分子在二氧化矽表面成長自組裝薄膜分子位向與分子鏈排列方位角資訊，在樣品取 θ 角分別為 20° 、 35° 、 55° 、 70° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 60° 與 90° 圖譜，試片條件為無水 OTS 溶液浸泡兩天 (光源狹縫皆為 $25\ \mu\text{m}$) 得到圖 4-20 結果。由圖 4-20 中可以清楚觀察到在 $287.7\ \text{eV}$ 有很明顯的特徵峰，此能量為 C $1s$ 電子受到激發到 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 反鍵結軌域結果，可以簡化以 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ 表示。在 $293.1\ \text{eV}$ 有一個寬大的特徵峰，此特徵峰為 C $1s$ 電子激發到 $\sigma_{\text{C-C}}^*$ 反鍵結軌域所造成結果，可以簡化以 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-C}}^*$ 來表示。在最後 $300\ \text{eV}$ 附近有一個更寬大的特徵峰，此能量為 C $1s$ 電子受到激發到 $\sigma_{\text{C-C}}^*$ 反鍵結軌域結果，可以簡化以 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-C}}^*$ 表示。因

OTS特徵峰的位置易與量測的edge-jump重疊且特徵峰的形狀並不對稱，因而使用差異光譜分析。經過配湊分析之後再以特徵峰 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 為依據，其吸收峰面積大小代表為吸收強度，依此吸收強度比例對不同 X 光相對於樣品入射角度關係圖（圖4-20）來決定分子位向。由圖4-21中每個圓圈代表特徵峰強度比例，而這些數據大約都落在 45° 這條線上，因此來推測OTS在這條件下以 45° 的傾角在二氧化矽的基材上成長。但在文獻資料中，OTS分子傾角約為 15° 與在實驗中結果有極大的差異存在⁵²。經由實驗圖譜與文獻資料圖譜的比較結果可以發現在這次的實驗中 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 的特徵峰明顯比文獻圖譜結果相對較低，尤其在入射角度為銳角（ $\theta = 20^\circ$ ）的圖譜中最為明顯，而另一特徵峰 $1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ 則相對變化較不明顯。有這樣的結果產生，推論為在量測的過程中樣品會有明顯的輻射傷害。當OTS分子在X光照射之下會使原本的單鍵鍵結被破壞而形成雙鍵等具有 π 系統的鍵結，這些 π 系統會顯示於NEXAFS圖譜中，能量範圍為285 eV的 $1s \rightarrow \pi^*$ 躍遷。在本實驗室的系統量測NEXAFS圖譜時，因系統的限制會使樣品受到過多的不必要的輻射照射，這些過多的輻射照射量就會表現在 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 特徵峰的強度上，使分析結果會有明顯的偏差存在。但這些發現為實驗後期才有如此的結論，但在時間與同步輻射光時程上的無法配合，因此在此論文中只能就現象改變做討論，在定量的討論有待實驗裝置的改良與後續相關實驗技術的補齊。

在圖4-20(b)中可以明顯觀察到OTS分子在改變方位角實驗中並沒有變化，依此結果推論OTS分子在二氧化矽表面上沒有傾向特定的方位角，OTS分子以無規則方式排列。

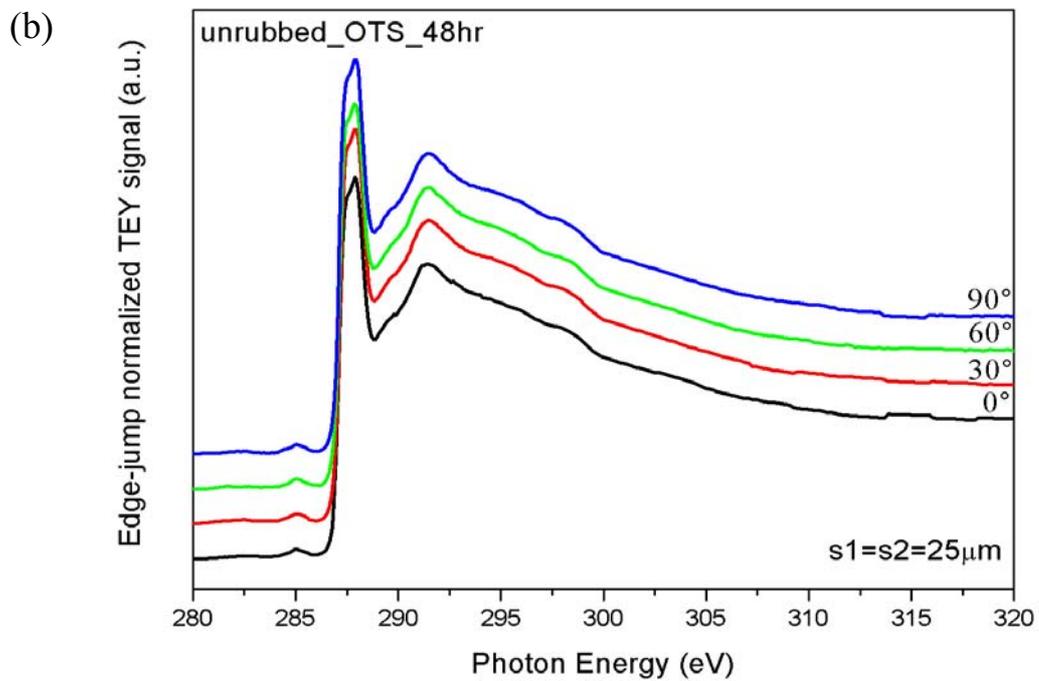
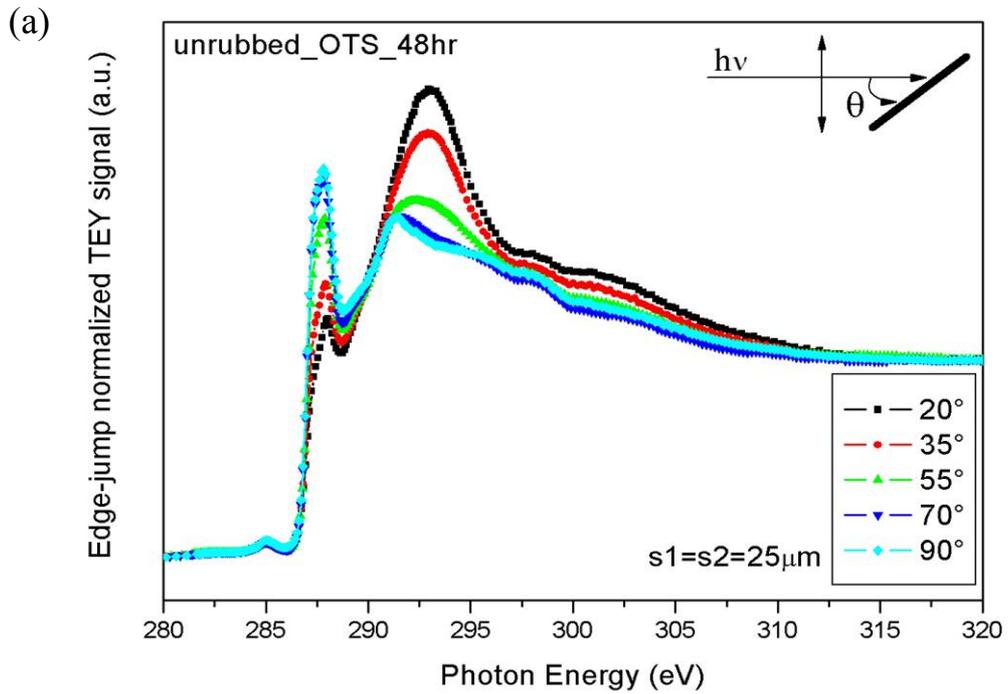


圖4-20 OTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係
 (b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48小時。

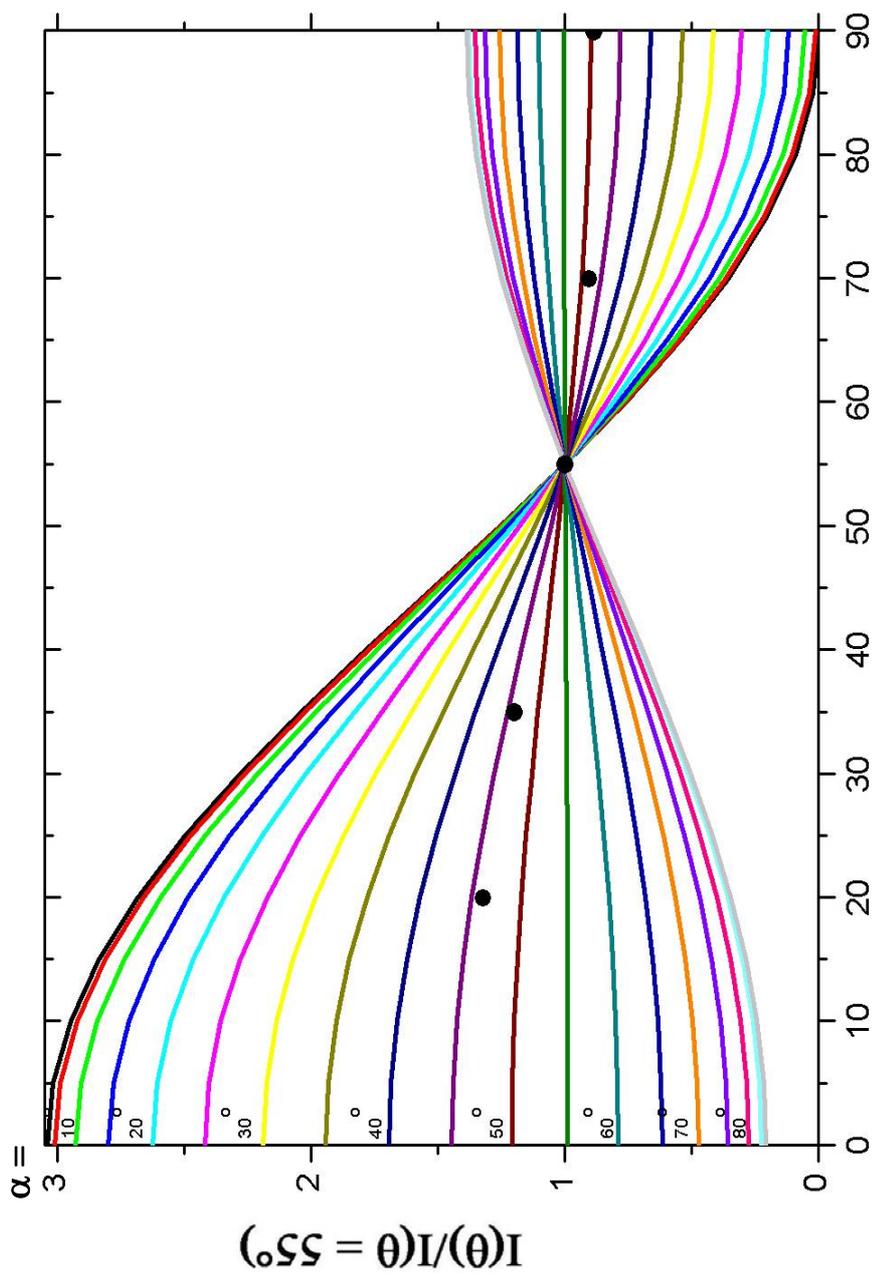


圖 4-21 圖 4-20(a)中各傾角向量對 X 光入射角強度關係圖。對不同傾角 α 的分子軌域，其理論計算 X 光吸收強度與 X 光入射角度(θ)的關係圖。 α 由表面法線起量， θ 為 X 光入射方向與表面的夾角，也是 X 光電場與表面法線的夾角。

4.3.2 有水環境下成長的OTS自組裝多層膜分子位向

透過AFM影像，OTS在有水的環境之下中會形成多層膜並且為膜厚度高低變化極大的樣品。在有水環境下的樣品取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析 (光源狹縫皆為 $75 \mu\text{m}$ ，浸泡時間3天與7天，圖分別為4-22與4-23)。分析取 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ 吸收強度比例對不同 X 光入射角度關係決定分子位向。在這兩種不同浸泡時間下分子對表面的傾角分別為 46° 、 45.5° 。對於有大量水環境下OTS分子傾角稍大於甲苯溶劑環境下結果。對於這樣結果推測因表面為島狀成長，而有許多具有不同傾角的OTS分子存在於樣品表面，然而在NEXAFS量測中是以平均方式得到結果，因此在有水環境下分析角度較大。在這樣的條件之下圖譜變化差異不大，圖譜之間的微小差異與樣品幾乎沒有關聯性。透過這樣的圖譜結果樣品的表面分子鏈亦呈現零亂無規則方式成長，沒有傾向於特定的方向。這部分實驗條件為 ($S_1=S_2=75 \mu\text{m}$)，後來使用已知系統如Cd arachifate (LB film) 來作校正時，發覺X光在 $75 \mu\text{m}$ 實驗條件之下對樣品有明顯的輻射傷害。OTS分子在X光照射之下會使原本的單鍵鍵結被破壞而形成雙鍵等具有 π 系統的鍵結，這些 π 系統會顯示於NEXAFS圖譜中，能量範圍為 285 eV 的 $1s \rightarrow \pi^*$ 躍遷。因此在分析的過程中必須考慮到樣品受到輻射傷害所造成誤差，並且在分析時需選取較不受到輻射傷害或背景影響的特徵峰。

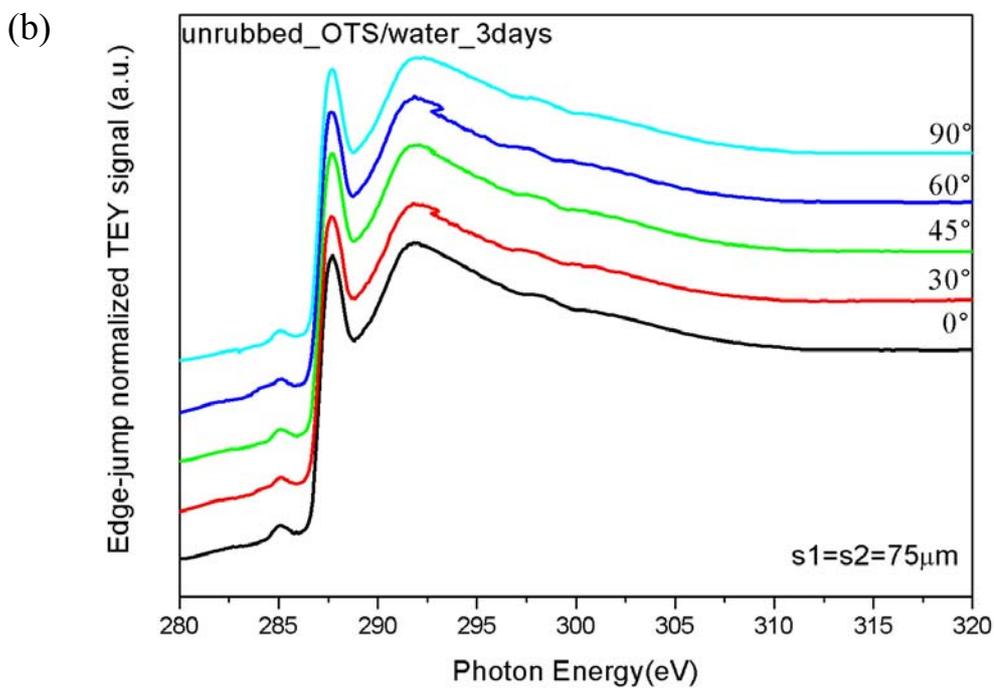
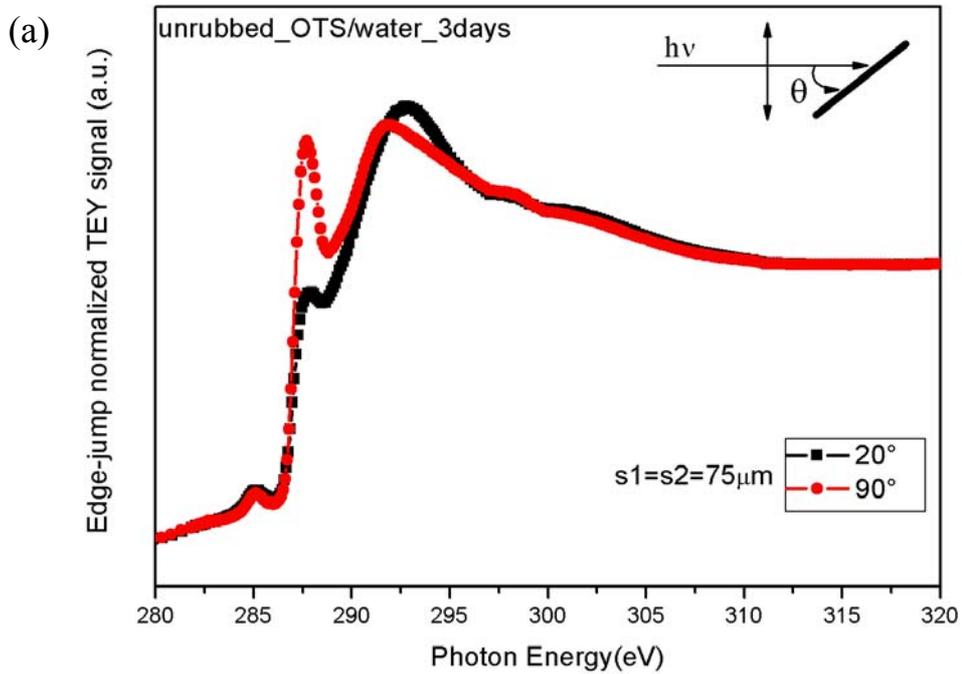


圖4-22 OTS自組裝多層膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天。

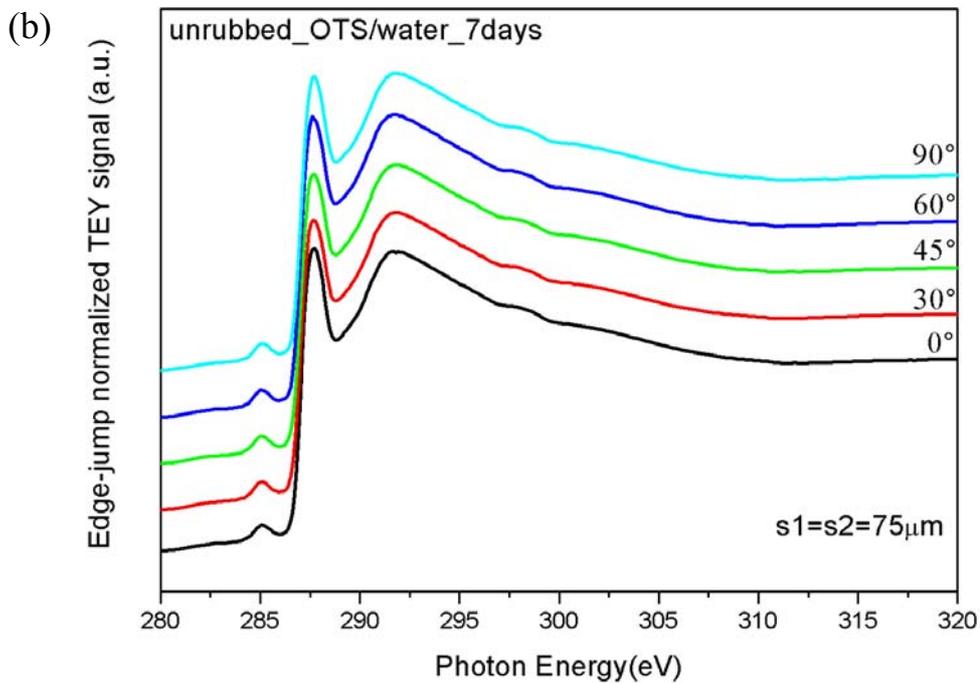
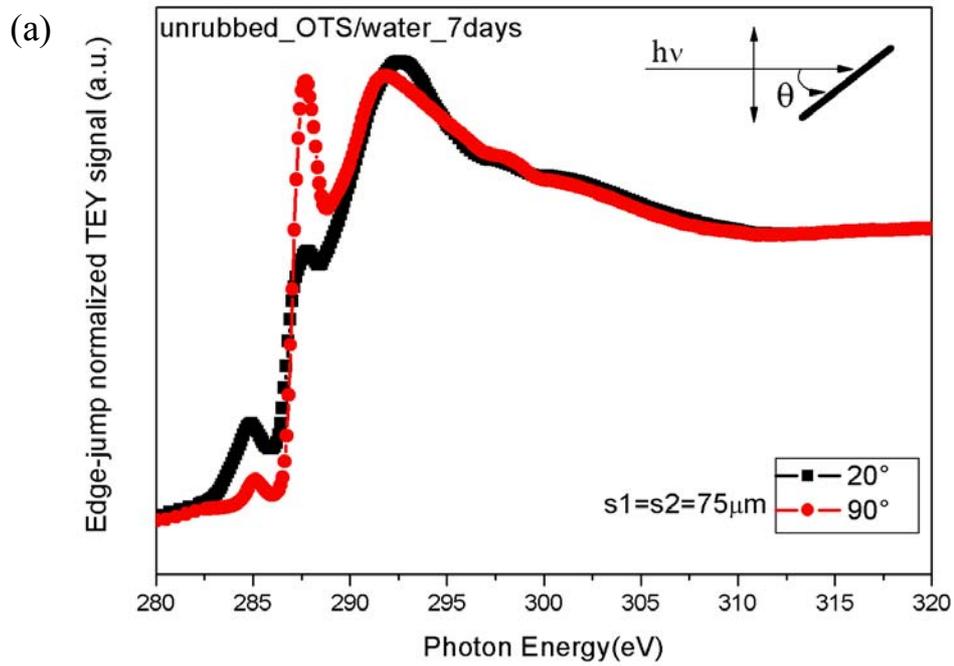


圖4-23 OTS自組裝多層膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7天。

在這部分要說明為何在此部份分析有水OTS分子位向所採用的是 $1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ 特徵峰比例，而非前小節所使用的 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 特徵峰比例。圖4-24為文獻中Cd arachifate (LB film) 的NEXAFS圖譜，在圖譜中可以觀察到此分子與OTS的NEXAFS圖譜的圖型類似，因此選用此分子來說明⁶³。圖4-24(a)為原始圖譜，虛線部分為譜線配湊與歸一化的edge jump，圖4-24(b)為原始圖譜中減去特徵峰與edge jump的樣品背景值。在原始圖譜中可以發現到 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 特徵峰的位置與相對強度會受到基材背景影響，若在依此部分來分析分子位向會有明顯背景干擾的困難。並且在此部分的數據又明顯的會受到相當程度的輻射破壞的影響，會造成 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 峰高有明顯偏差。同樣以Cd arachidate系統來說明，其各方位角(θ)所取的NEXAFS圖譜結果如圖4-25所示。此部分定義方位角以 X 光垂直電場與樣品表面法向量的夾角定義為(θ)，與本文中的定義的方位角互為餘角。在圖4-25中可以明顯表示出Cd arachidate在方位角(θ)變化圖譜在 $1s \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ 特徵峰明顯有對於角度有強烈改變，而相對於在有水OTS圖譜中，圖4-22(a)與4-23(a)中卻沒有如此明顯的變化，因此採用此部分的分析會有失真疑慮。因此對於有水OTS分子位向採用 $1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ 特徵峰簡化分析過程。對於有水OTS

溶液浸泡3天 $1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ 特徵峰比例為 $\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 0.6$ ，經分析分子對

表面傾角為 46° ；有水OTS 溶液浸泡7天 $1s \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ 特徵峰比例為

$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 0.56$ ，經分析分子對表面傾角為 45.5° 。

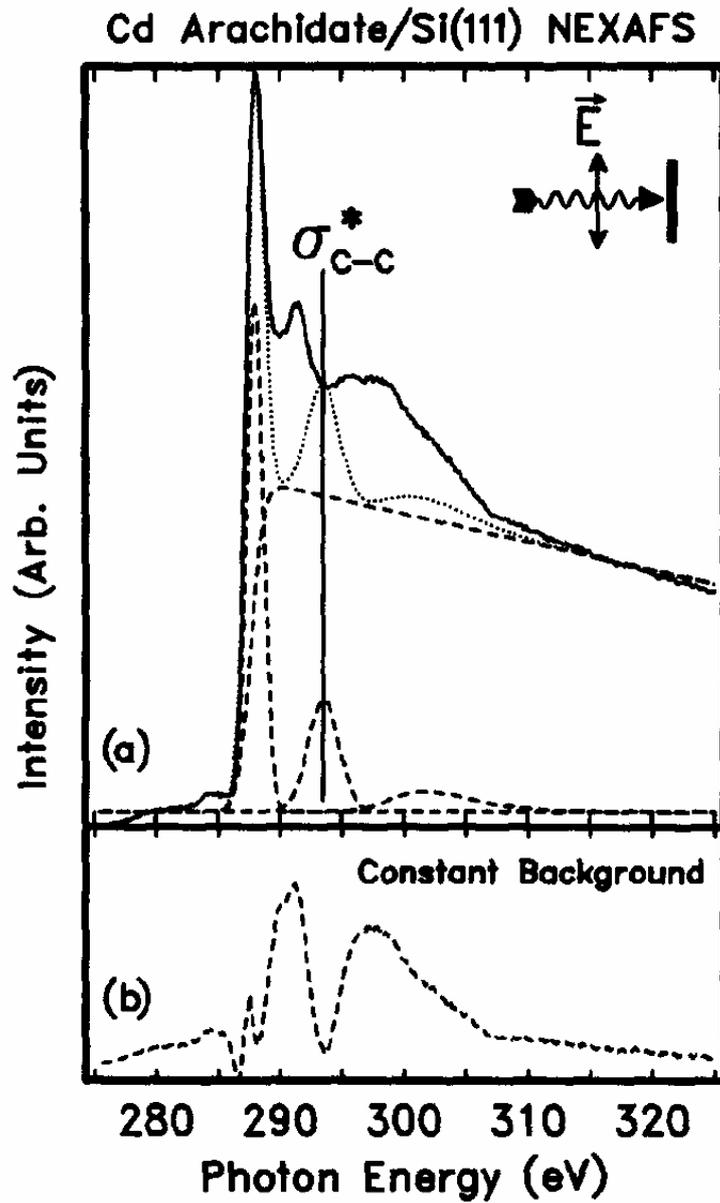


圖4-24 (a)實線為X光正向入射Cd arachidate樣品表面的原始NEXAFS圖譜，下半部虛線表示樣品中會隨著X光入射角度變化的特徵峰譜線與edge jump，點線部分為虛線特徵峰與edge jump相加結果(b)為原始圖譜中減去會隨著X光入射角度變化特徵峰與edge jump部分，代表樣品中不會隨的入射角度變化而改變的背景圖譜⁶³。

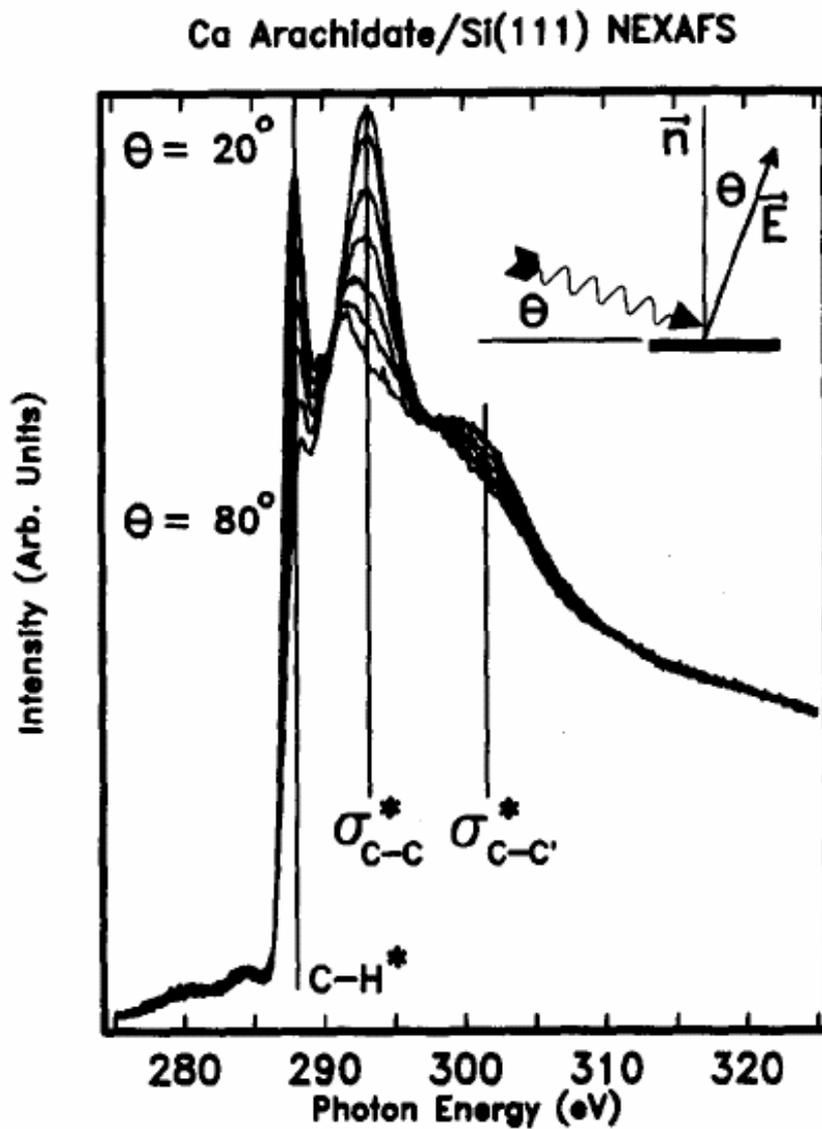


圖4-25 Cd arachidate在Si(111)上形成LB film的C-K edge NEXAFS 光譜圖，方位角由 $\theta = 20^\circ$ 至 $\theta = 80^\circ$ ，此圖譜方位角在4.3.2小節後半部重有另行定義⁶³。

4.3.3 經刷膜處理OTS自組裝薄膜分子位向

根據前面結果顯示，OTS分子在表面上並沒有特定方向性，在這實驗之中採用液晶分子刷膜技術處理相同表面，期望經過刷膜過的表面分子會與刷膜方向有關，使OTS在表面上分布具有特定方向。在分析經刷膜處理OTS自組裝薄膜分子位向與分子鍵排列方位角資訊，在樣品取 θ 角分別為 20° 、 35° 、 55° 、 70° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角(ϕ)取角度變化為 0° 、 30° 、 60° 與 90° 圖譜，試片條件為無水OTS溶液浸泡兩天，之後對試片進行刷膜處理再送入超高真空腔體中量測（光源狹縫皆為 $25\ \mu\text{m}$ ）得到圖4-26。由圖4-26(a)對於再透過 $1s \rightarrow \sigma_{CC}^*$ 吸收強度比例對不同 X 光入射角度關係圖（圖4-27）決定分子經過刷膜之後對於基材表面的傾角為 50° 。由此結果對照原本未刷膜過表面可以了解到經過刷膜分子在表面上以較傾斜的角度存在於基材上。這是因為刷膜時接觸到基材表面而這樣的接觸時一方面帶走表面部分分子，另一方面這作用力也使平坦的OTS分子傾斜。

在另一實驗中，樣品對於方位角(ϕ)，角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜，如圖4-26(b)。在圖4-26(b)中各不同的角度之間也是沒有太大的差異存在，顯示樣品經過刷膜並未使分子朝向特定方向排列，OTS分子仍以無規則方式排列。依此結果說明即使經過刷膜處理的OTS自組裝薄膜在二氧化矽表面上沒有傾向特定的方位角。

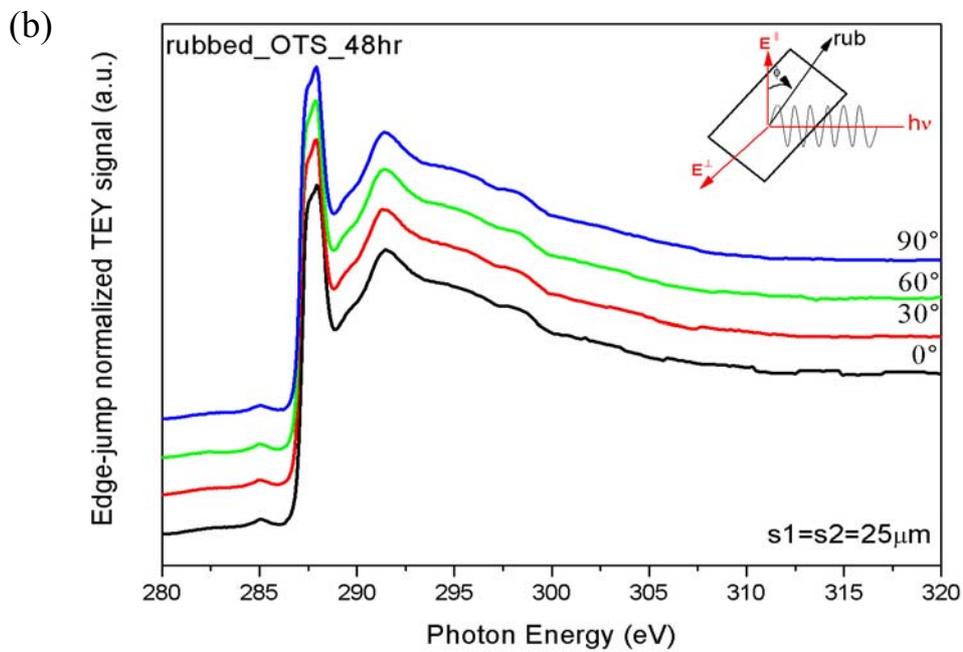
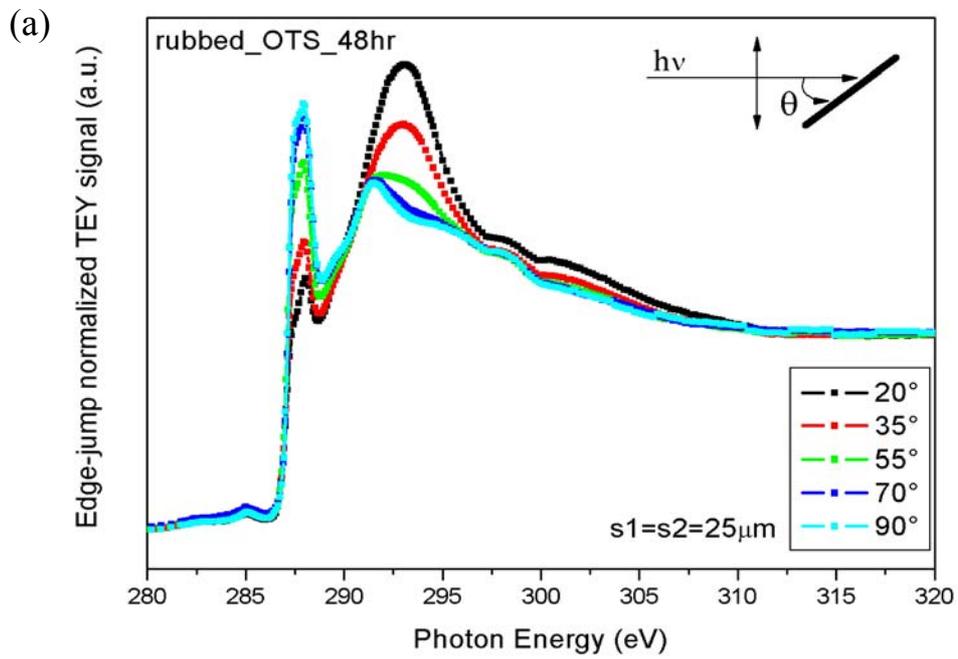


圖4-26 OTS自組裝薄膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a) 極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡48小時。

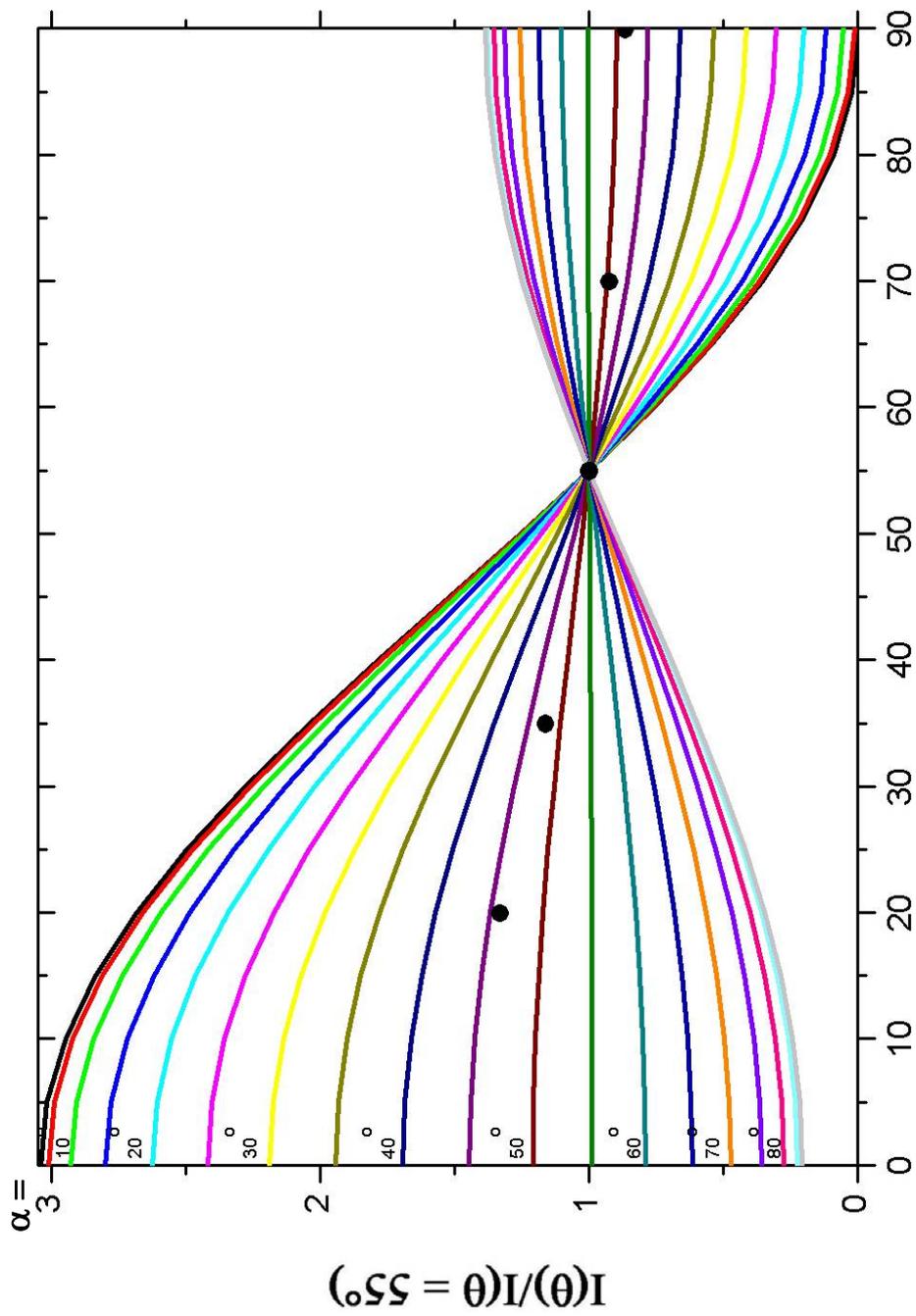


圖 4-27 圖 4-26(a)中各傾角向量對 X 光入射角強度關係圖。其他說明請

見圖 4-21。

4.3.4 經刷膜處理OTS自組裝多層膜分子位向

在這部分樣品經過有水環境下浸泡3天與7天，再經由刷膜技術對表面處理之後取其NEXAFS光譜圖。取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析 (光源狹縫皆為 $75\ \mu\text{m}$ ，浸泡時間3天與7天，圖分別為4-28與4-29)。分析取 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ 吸收強度比例對不同 X 光入射角度關係決定分子位向。在這兩種不同浸泡時間下分子對表面的傾角分別為 47.5° 、 46° 。分子傾角在有刷膜與無刷膜結果差異並不明顯，刷膜對於這樣表面除了帶走表面上的不平之外，對於分子在表面傾角沒有太大的影響。

在另一實驗中，樣品對於方位角 (ϕ)，角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜，如圖4-28(b)與4-29(b)。由圖譜結果看到，對於多層膜樣品經過刷膜過程之後，不同 ϕ 角度差異程度相對無刷磨結果更小且角度變化也沒有規則性。NEXAFS光譜所得到的資訊為同步輻射光源照射範圍的平均值，樣品如果均勻度有不太相同就會顯示在結果上，而OTS多層膜樣品中，不論是否經過刷膜處理，樣品在表面上的不均勻度相對高，因此在圖譜上會有不規則差異存在，尤其在浸泡3天中的結果特別明顯。依此結果說明即使經過刷膜處理的OTS自組裝多層膜在二氧化矽表面上沒有傾向特定的方位角。

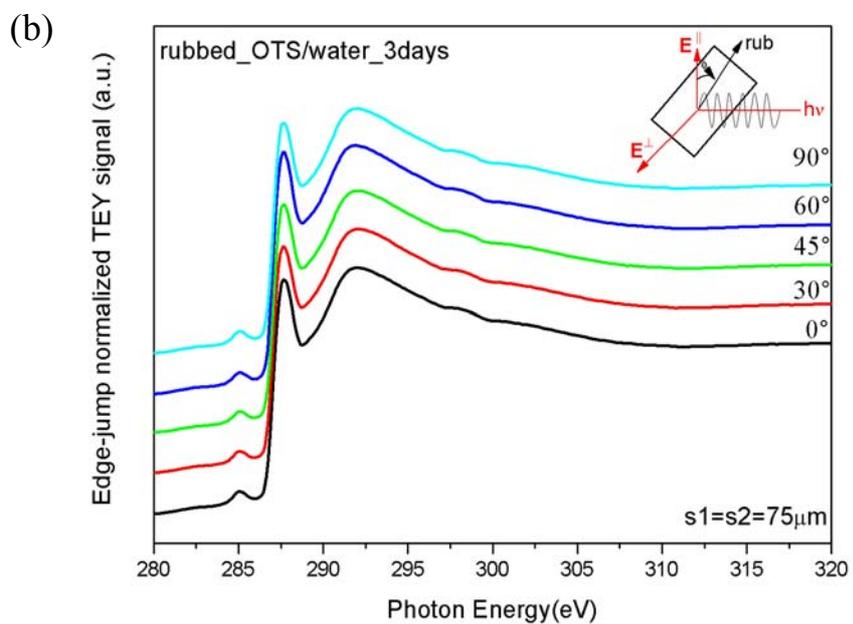
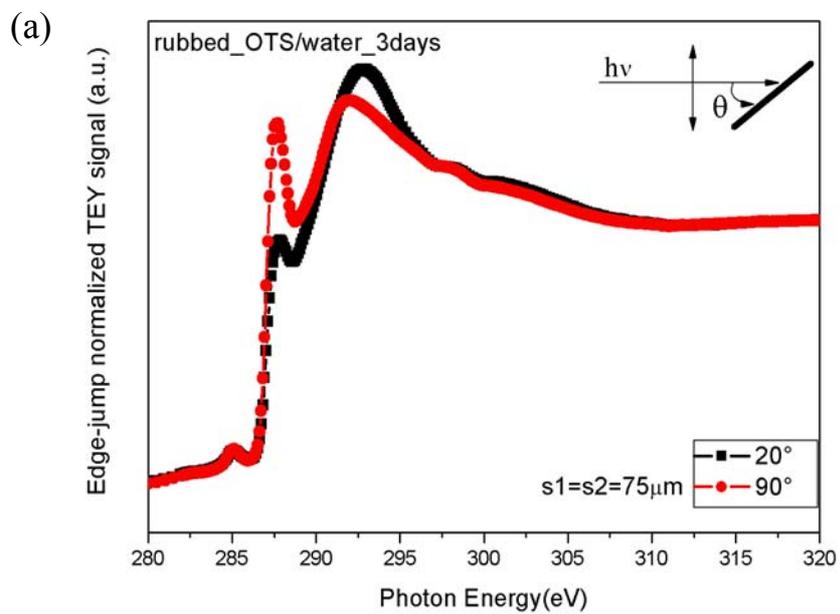


圖4-28 OTS自組裝多層膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與 (a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天。

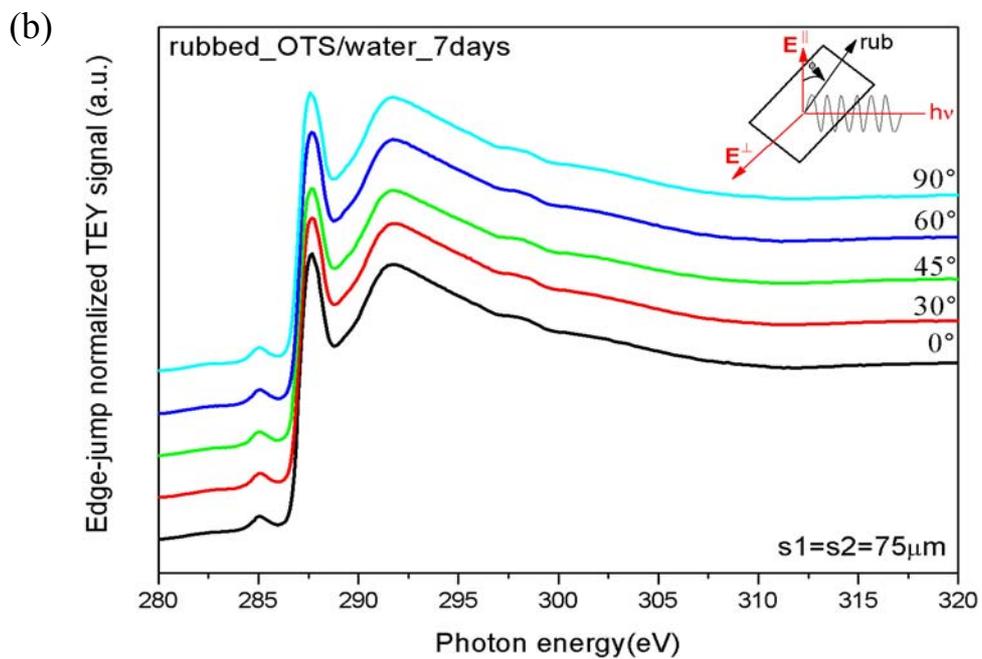
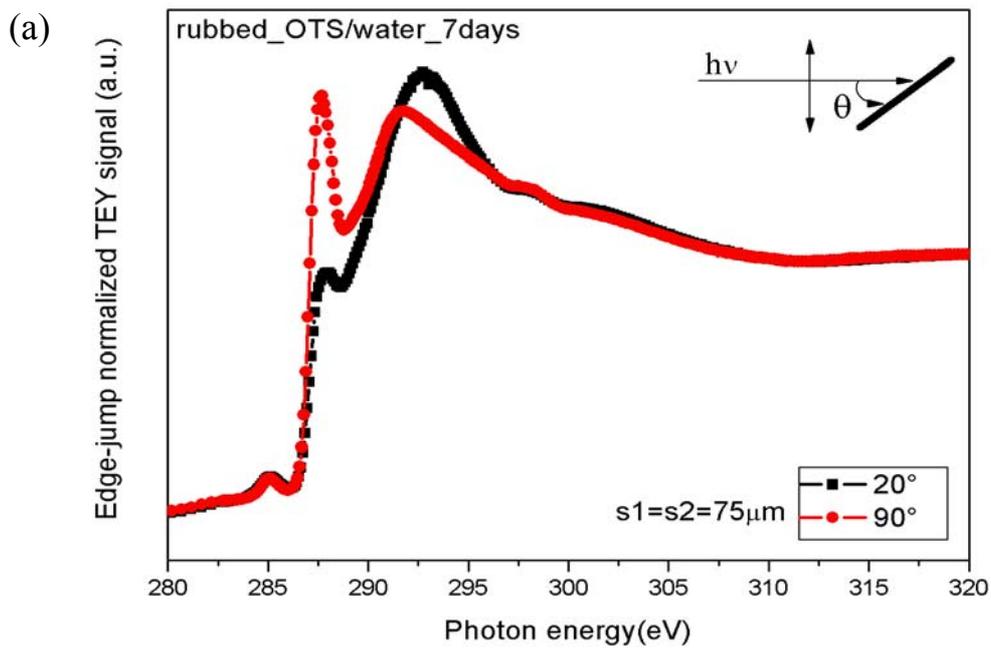


圖4-29 OTS自組裝多層膜經刷膜處理的 C-K edge NEXAFS 光譜與 (a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為有水OTS溶液 浸泡7天。

表4-7整理在前幾小節各條件下OTS自組裝薄膜NEXAFS結果

樣品條件	OTS分子對表面傾角	OTS分子方位角
未經刷膜處理無水 OTS溶液浸泡48小時	OTS分子與表面傾角 為45°	沒有傾向特定方位角
未經刷膜處理有水 OTS溶液浸泡3天	OTS分子與表面傾角 為46°	沒有傾向特定方位角
未經刷膜處理有水 OTS溶液浸泡7天	OTS分子與表面傾角 為45.5°	沒有傾向特定方位角
經刷膜處理無水OTS 溶液浸泡48小時	OTS分子與表面傾角 為50°	沒有傾向特定方位角
經刷膜處理有水OTS 溶液浸泡3天	OTS分子與表面傾角 為47.5°	沒有傾向特定方位角
經刷膜處理有水OTS 溶液浸泡7天	OTS分子與表面傾角 為46°	沒有傾向特定方位角

未經刷膜處理：在無水OTS溶液條件下分子傾向較直立方式存在表面上，有水OTS溶液條件下分子稍微傾斜。皆沒有傾向特定方位角。

經刷膜處理：在無水OTS溶液與有水OTS溶液條件分子與表面傾角皆些微大於未經刷膜處理樣品，沒有傾向特定方位角。

4.3.5 厚層五環素分子位向

根據校正真空蒸鍍槍結果顯示，每蒸鍍一直立層五環素（pentacene，簡寫為PTC，化學結構如圖2-1）分子至樣品表面所需要的時間約為1.7分鐘，在厚層五環素的結果中，所蒸鍍的時間為10分

鐘（約為六層直立五環素分子層）以確定五環素分子確實在表面上，並且確定結果與文獻資料相符⁷²⁻⁷³。樣品基材方面分為經刷膜處理與未經刷膜處理OTS薄膜（無水環境下浸泡48小時）表面兩種，藉此討論樣品在蒸鍍厚層五環素之下，基材是否有影響。取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析（光源狹縫皆為 $75 \mu\text{m}$ ，基材未經刷膜處理結果為圖4-30，基材經刷膜處理結果為圖4-31）。五環素結構上可說是由五個苯環並聯在一起所組成，因此有許多的 π 鍵結存在，將會與基材OTS分子全由單鍵所構成有所區隔。在厚層五環素光譜圖中，可以清楚觀察到不同於基材OTS分子圖譜，明顯地，描述方面有所不足，應先說明主要的特徵峰能量位置與來源，再就哪根特徵峰用來作角度分析與別人的圖譜比較如何等等。在光譜圖中283到287.5 eV 能量範圍內有許多特徵峰，這些特徵峰全部為C 1s電子受到激發到 π^* 反鍵結軌域的特徵峰，可以簡化以 $1s \rightarrow \pi^*$ 表示，而287.5到290 eV 特徵峰則則混有來自於 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{\text{C-H}}$ 貢獻，在290到320 eV 特徵峰則幾乎全部來自於C 1s電子受激發到其他 σ^* 反鍵結軌域，簡化以 $1s \rightarrow \sigma^*$ 表示⁷²⁻⁷³。在圖譜中可以發現到在 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰變化最大，並且在這範圍內較不受到 edge-jump 正確能量位置不易決定的干擾，所以依其吸收強度比例與入射 X 光入射角度關係，在未經刷膜處理基材特徵峰強度比例

$$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 2.46$$

，經刷膜處理基材特徵峰強度比例為

$$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 2.37$$

與圖2-7決定分子傾角。可計算出分子對於表面上的

傾角分別為 73° 、 71° 。已有許多文獻透過XRD方式分析五環素分子在常溫下所形成的薄膜相排列時五環素晶體結構，經由分析結果可知五

環素分子長軸與表面法向量夾角為 17° ，換言之五環素對於表面傾角為 73° 。對照於本次實驗所獲得的五環素分子傾角幾乎相同。因此，推論在厚層結果中五環素分子受到基材影響不大。

對於刷膜這個定力作用可否對五環素分子在azimuthal方向，幫助排列也是本實驗中想要探究的問題。因此轉動樣品方位角(ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜，結果分別如圖4-30(b)與圖4-31(b)。就以未經刷膜過的OTS薄膜，分子長在非結晶形的二氧化矽基材上，本不易具有對特定的方位(azimuth)有特定的分子取向，因再加上厚膜成長或許有些微分子位向取向的OTS膜。因此對於OTS能對厚層PTC產生多少影響，不無疑問。在未經刷膜OTS的 ϕ -dependent X光吸收圖，圖4-20(b)，不同 ϕ 角的X光吸收圖皆是非常類似。這部分依此推論並不意外。而在另一組數據中，樣品為經刷膜處理過的OTS的 ϕ -dependent X光吸收圖，圖4-26(b)，在不同 ϕ 角的X光吸收圖仍是相當類似，對於這部分推論為刷膜處理對於OTS與二氧化矽所形成的矽氧鍵結影響並不足夠使其有方向性的排列，但由AFM影像中可以發現到刷膜對於表面形貌仍有一定影響。因此選用這兩種OTS薄膜作為基材蒸鍍厚層的五環素分子，觀察五環素分子在不同基材上是否會受到刷膜過程中對表面形貌改變而受其影響而對於特定方位有特定的分子取向。因此在未經刷膜的基材上的 ϕ -dependent X光吸收圖，圖4-30(b)，不同 ϕ 角的X光吸收圖皆是非常類似，代表厚層五環素分子在以OTS為基材的條件下本身並不會有特定的分子方位角取向並且因NEXAFS圖譜為所有受X光照射部分的平均結果，五環素分子在OTS基材上的排列應為無規則性而有此結果。然而在經刷膜的基材的 ϕ -dependent X光吸收圖，圖4-31(b)，不同 ϕ 角的X光吸收圖仍舊不易分辨差異，顯示厚層五環素分子不論在是否有刷膜的OTS基材上分子

排列相當類似，五環素分子並沒有特定的分子方位角取向。換言之，在相當於六層直立層的五環素分子在OTS基材（不論基材是否經過刷膜處理）的排列皆為無規則性，如此結果與原本預計並不相符，但仍可表示出五環素分子在多層成長時對於基材的改變影響並不明顯，分子依其原有特性表現之。

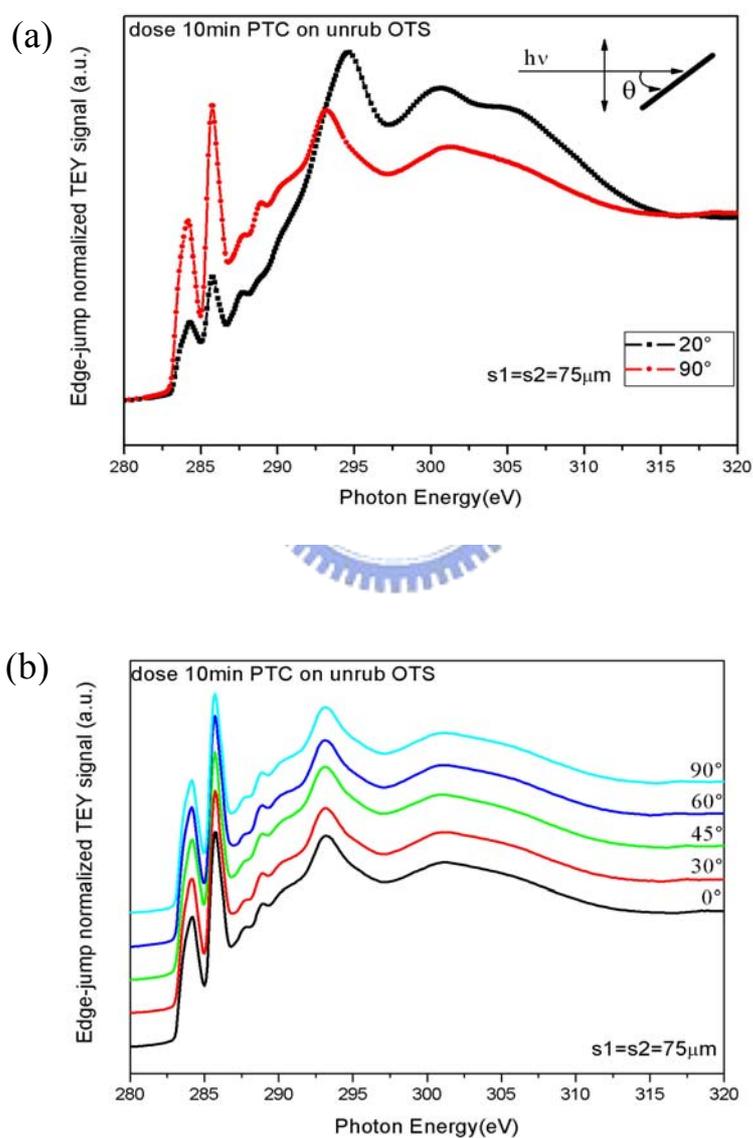


圖4-30 蒸鍍厚層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水 OTS 薄膜。

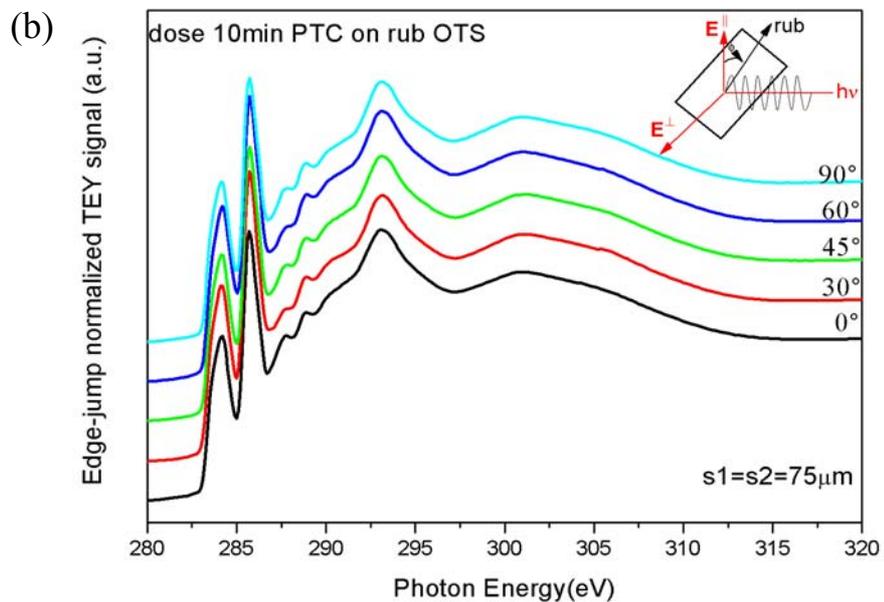
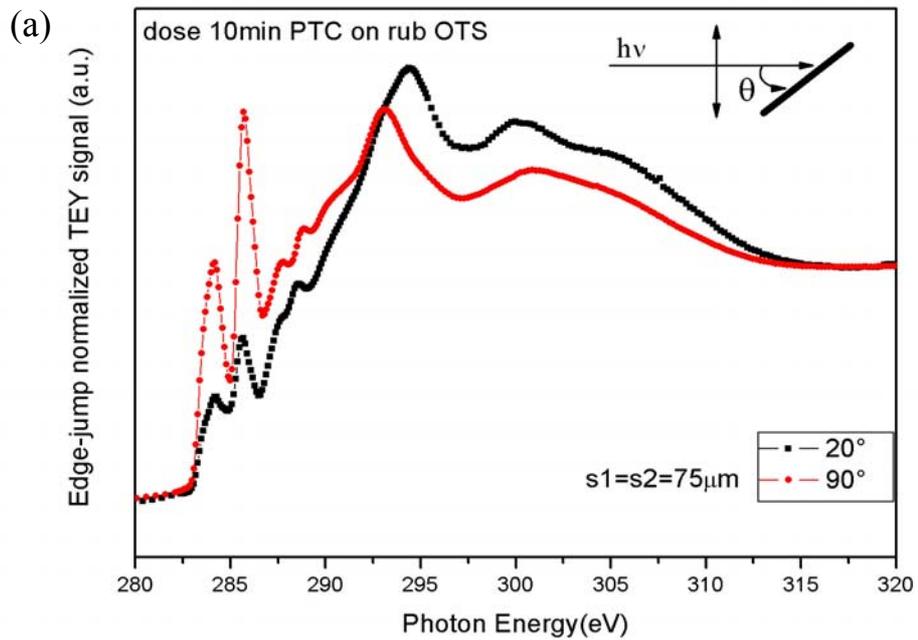


圖4-31 蒸鍍厚層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無水OTS 薄膜。

4.3.6 薄層五環素分子位向

根據前面所得知的結果，基材對於厚層五環素分子的影響程度不大，因此在刷膜表面與薄層（約為1~2層直立五環素分子層）上結果相當令人感到興趣。因此，透過實驗條件為蒸鍍五環素時間為2分鐘的NEXAFS光譜結果來討論在介面層分子排列方式。樣品基材方面分為經刷膜處理與未經刷膜處理OTS薄膜（無水環境下浸泡48小時）表面兩種，藉此討論樣品在蒸鍍薄層五環素之下，基材是否有影響。取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定X光光源入射角度（ $\theta = 90^\circ$ ），只轉動樣品對於方位角（ ϕ ），取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析（光源狹縫皆為 $75\ \mu\text{m}$ ，基材未經刷膜處理結果為圖4-32，基材經刷膜處理結果為圖4-33）。圖4-34為OTS薄膜與蒸鍍薄層五環素分子比較圖。

由圖4-34可以看出在薄層的NEXAFS光譜圖與單獨的五環素或是OTS分子的光譜圖皆有所差異。在薄層五環素的NEXAFS光譜圖中相對於厚層五環素分子圖譜明顯地在 $287\ \text{eV}$ 有一個明顯的特徵峰，這特徵峰為基材OTS分子 $1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ 的貢獻。因此在這圖譜之中必須要同時考慮到OTS與五環素分子的貢獻，在數據分析的過程中利用只有基材的NEXAFS光譜與厚層五環素分子NEXAFS光譜兩者進行線性組合，分析樣品中這兩種不同的貢獻程度有多少。並依此貢獻程度回推五環素分子 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰吸收強度對與入射X光入射角度關係來決定分子傾角。藉由能量位置在 $285.4\ \text{eV}$ 的 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰吸收強度與X光入射角度關係，在未經刷膜處理的OTS薄膜基材上

$$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 1.5, \text{ 經刷膜處理的OTS薄膜基材上 } \frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 1.7 \text{ 對照圖}$$

2-7決定分子與表面傾角。五環素分子在未經刷膜處理的基材上傾角為 61° ；在經刷膜處理的基材上傾角為 62° 。五環素分子在OTS薄膜上的傾角與文獻資料中五環素分子薄膜相傾角（ 73° ）有很大的差異存在，在這裡解釋為五環素分子因基材為OTS並沒有辦法提供良好的 π 電子與五環素分子的 π 電子互相作用，迫使五環素分子必須以較傾斜的角度排列。五環素分子以較傾斜角度排列時，分子與分子之間作用力會比較明顯且較大，有助於五環素分子在表面上的排列。若蒸鍍厚層五環素分子時，因表面上已經覆蓋上許多的五環素分子可提供許多的 π 電子，而使分子排列時傾角可以較為直立方式排列，角度也與文獻中薄膜相五環素分子傾角（ 73° ）相符。藉此可以說明五環素分子排列與基材的性質上有相當的關係存在。

對於刷膜這個定力作用可否對五環素分子在azimuthal方向，幫助排列也是本實驗中想要探究的問題。因此轉動樣品方位角（ ϕ ），取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜，結果分別如圖4-32(b)與圖4-33(b)。在對照刷膜與無刷膜兩種不同基材上蒸鍍薄層五環素分子，對於方位角（ ϕ ）發現到兩者在各角度上皆有些微變化，但變化並不如預期中有規則性。這些些微變化應是蒸鍍分子並沒有完整覆蓋或五環素分子分佈上不均勻造成結果，並不能依此結果說明五環素分子在刷膜與無刷膜OTS表面有特定排列方向。

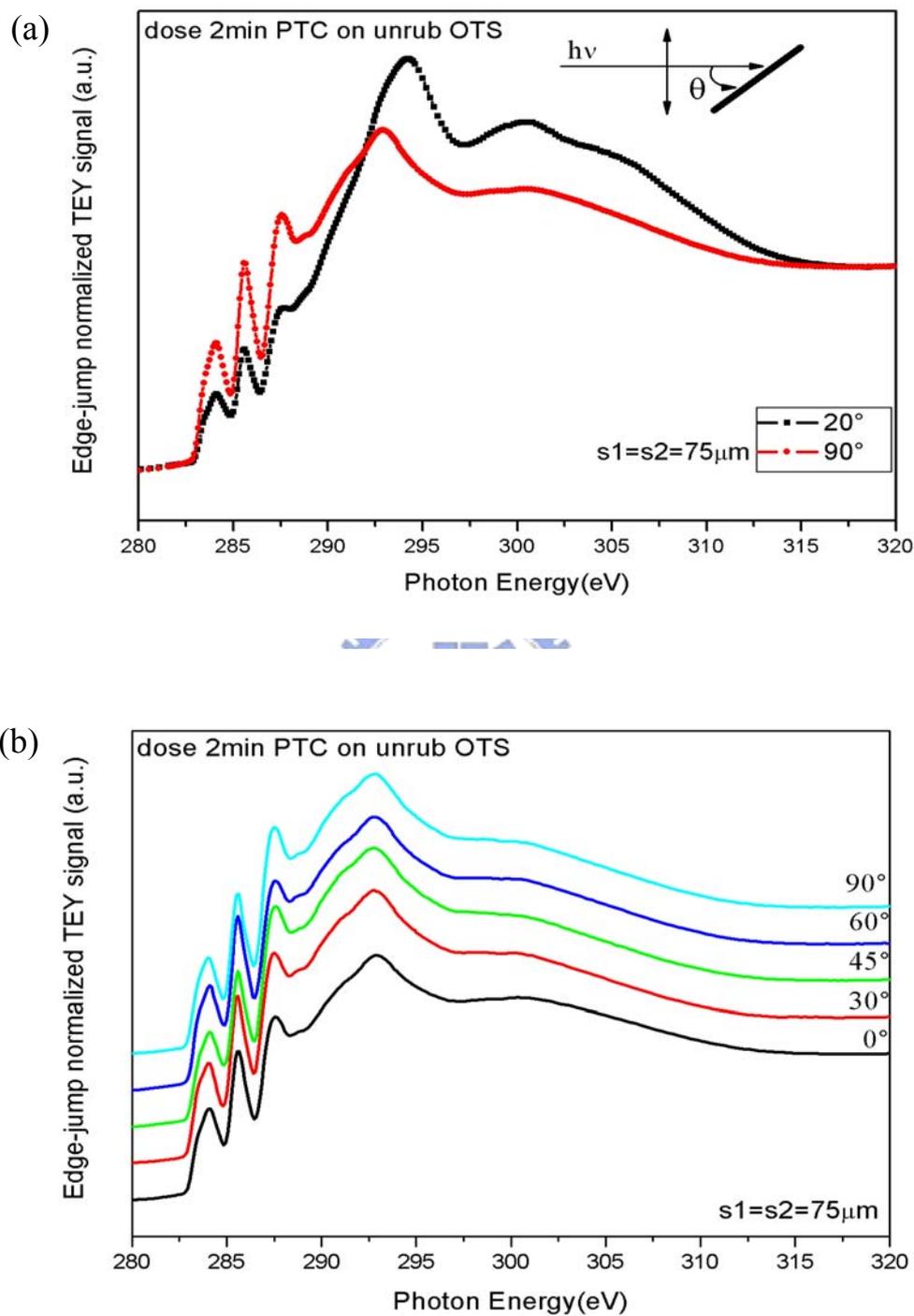


圖4-32 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水 OTS 薄膜。

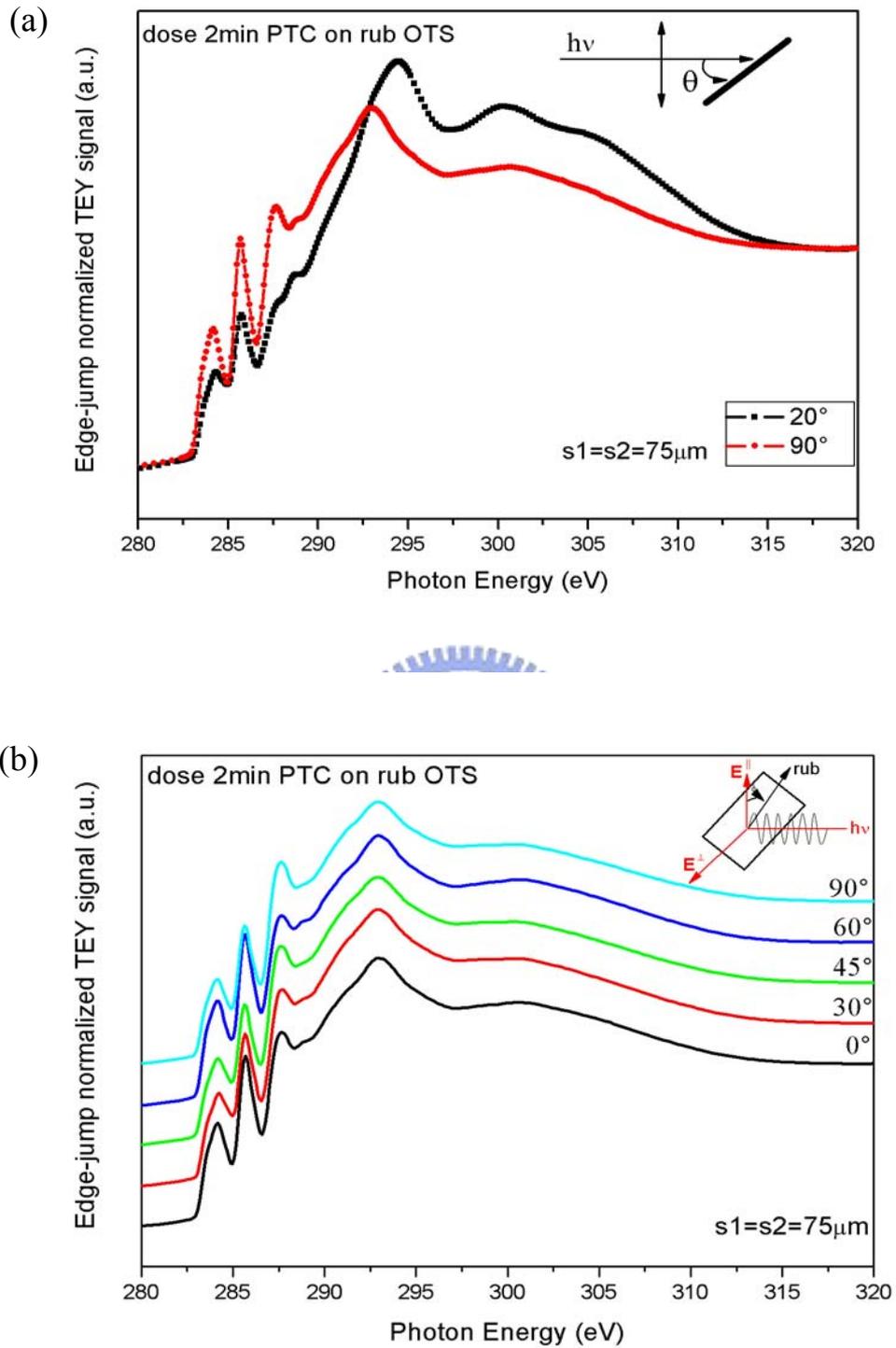


圖4-33 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無水OTS 薄膜。

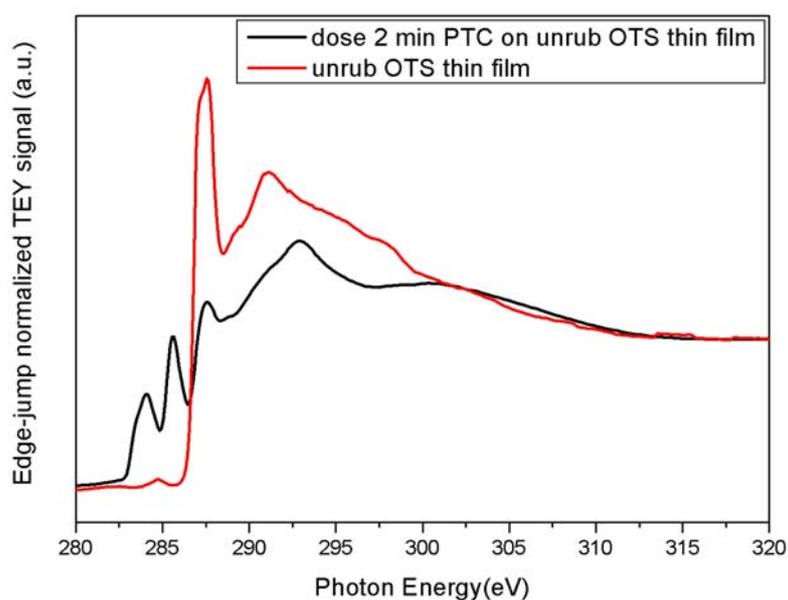


圖4-34 OTS薄膜與蒸鍍2分鐘五環素於OTS薄膜上NEXAFS比較圖。

表4-8 整理在前幾小節各條件下蒸鍍五環素分子於OTS自組裝薄膜

NEXAFS結果

樣品條件		PTC分子對表面傾角	PTC分子方位角
蒸鍍10分鐘五環素(約六直立層)	未經刷膜處理OTS薄膜	PTC分子與表面傾角為73°	沒有傾向特定方位角
	經刷膜處理OTS薄膜	PTC分子與表面傾角為71°	沒有傾向特定方位角
蒸鍍2分鐘五環素(約一直立層)	未經刷膜處理OTS薄膜	PTC分子與表面傾角為61°	沒有傾向特定方位角
	經刷膜處理OTS薄膜	PTC分子與表面傾角為62°	樣品結果間有些微變化但無規則，沒有足夠且明確資訊可說明

在蒸鍍厚層結果中，五環素分子傾向於依照其分子的薄膜結晶態時分子與表面夾角 73° 存在，與OTS分子薄膜基材影響並不明顯。在薄層結果中，五環素受到OTS分子薄膜基材影響而傾角稍微傾斜，傾角以大約 61° 存在。另一方面，刷膜對分子方位角影響並不明顯。

4.3.7 無水環境下成長4-PBTS自組裝薄膜結果

除了OTS分子薄膜之外，我們也使用不同的分子薄膜基材。在此選用4-phenylbutyltrichlorosilane (簡稱為 4-PBTS) 在矽晶片上形成自組裝薄膜，這分子的結構為一個四個烷基直鏈兩端分別接上一個苯環取代基與三氯矽烷，藉由矽氧鍵與基材鍵結形成自主裝薄膜層 (化學結構如圖2-1)。選用此分子主要著眼於刷膜處理對OTS薄膜方位角位向性並無顯著效果，因此藉由4-PBTS末端為苯環取代基與OTS薄膜有相當的不同期望在4-PBTS薄膜中會受到刷膜處理的影響而有傾向某一方位角的結果。除此之外我們也對五環素分子在這兩種不同的末端官能基成長與表現是否有差異相當地感興趣。在這部分實驗條件為在甲苯環境中浸泡兩天，並且同樣以刷膜是否會對薄膜造成分子位向取向的影響為主要探討問題。

樣品取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析 (光源狹縫皆為 $75\ \mu\text{m}$ ，未經刷膜處理與經刷膜處理樣品結果圖分別為4-35與4-36)。此分子圖形中與五環素分子的特徵峰來源類似， 284 到 $285.7\ \text{eV}$ 特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ， 285.7 到 $290\ \text{eV}$ 特徵峰則來自於 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{\text{C-H}}$ 貢獻， $290\ \text{eV}$ 以上特徵峰來自於 $1s \rightarrow \sigma^*$ 貢獻。對4-PBTS的NEXAFS圖譜中各特徵峰位置與

來源詳細介紹：特徵峰位置285.2 eV來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，特徵峰位置287.45 eV、288.8 eV來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，特徵峰位置293.3 eV、298.5 eV與301.5 eV來源為 $1s \rightarrow \sigma^*$ 。對於分析樣品角度變化以特徵峰285.2 eV作吸收強度比例對 X 光入射光源角度關係，在未經刷膜處理的4-PBTS薄膜

的4-PBTS薄膜 $\frac{I(\phi=90^\circ)}{I(\phi=20^\circ)}=1.13$ ，經刷膜處理的4-PBTS薄膜

$\frac{I(\phi=90^\circ)}{I(\phi=20^\circ)}=1.18$ 對照圖2-7決定分子與表面傾角。由比例計算結果

4-PBTS分子對基材傾角分別為 56° 與 57.5° ，但由比例結果與圖形結果發現到這分子的NEXAFS圖形幾乎不隨極角 θ 不同而有變化。在NEXAFS圖譜中有兩種情況下會有如此結果。第一種情況為分子 θ 方位角在表面上為完全的混亂，在各方向皆有而造成NESAFS量測平均值落在 55° 附近。第二種情況則為恰好分子對基材表面夾角 $\alpha=54.7^\circ$ (奇異角 magic angle)的排列。在此分子中，推測應為第一種情況最有可能發生，由於在實驗中也對於樣品方位角有作一系列的研究，此分子在方位角傾向上與OTS類似，呈無規則排列。據此推測分子 θ 方位角在表面上為完全的混亂狀態。

在4-PBTS自組裝薄膜樣品對方位角 (ϕ)，取 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° ，結果分別為圖4-35(b)與圖4-36(b)。由圖中可以清楚觀察到對於分子位向取向沒有特別傾向。

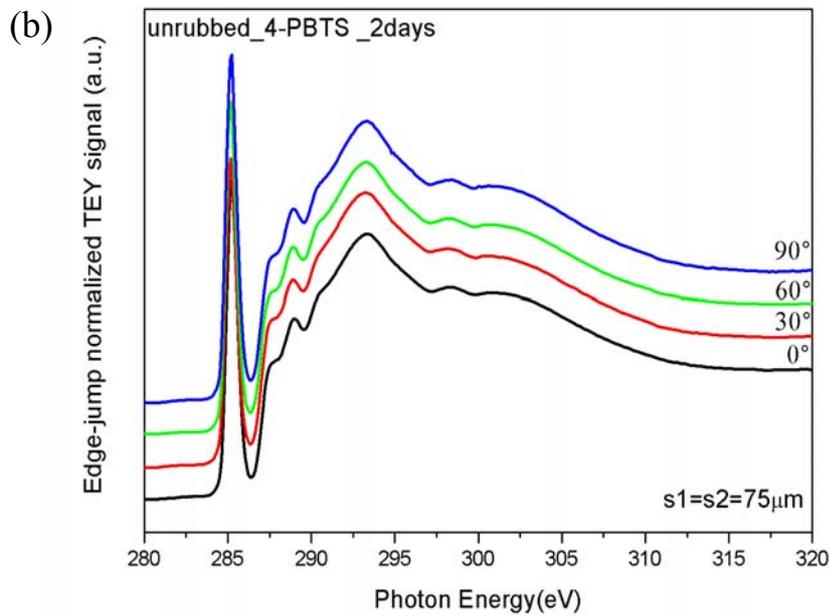
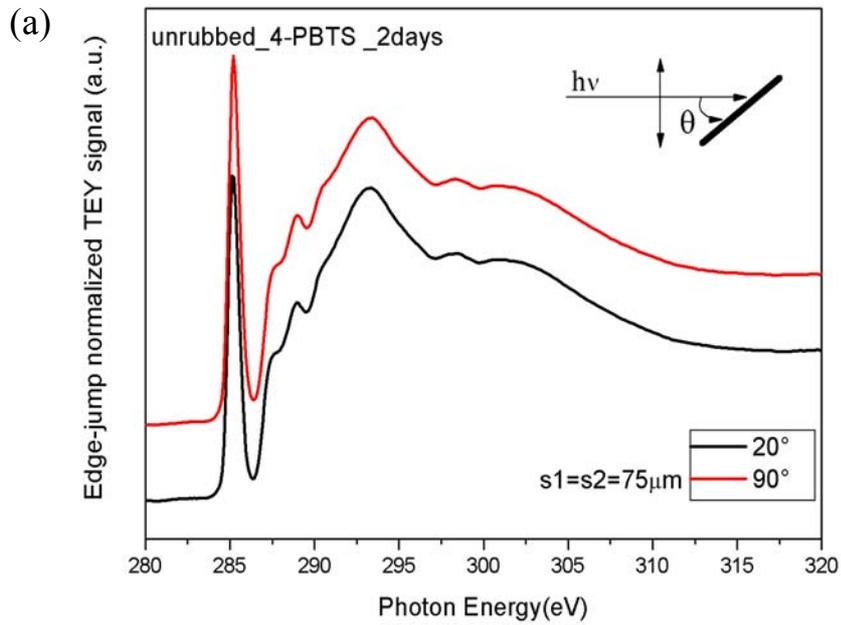


圖4-35 4-PBTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天。

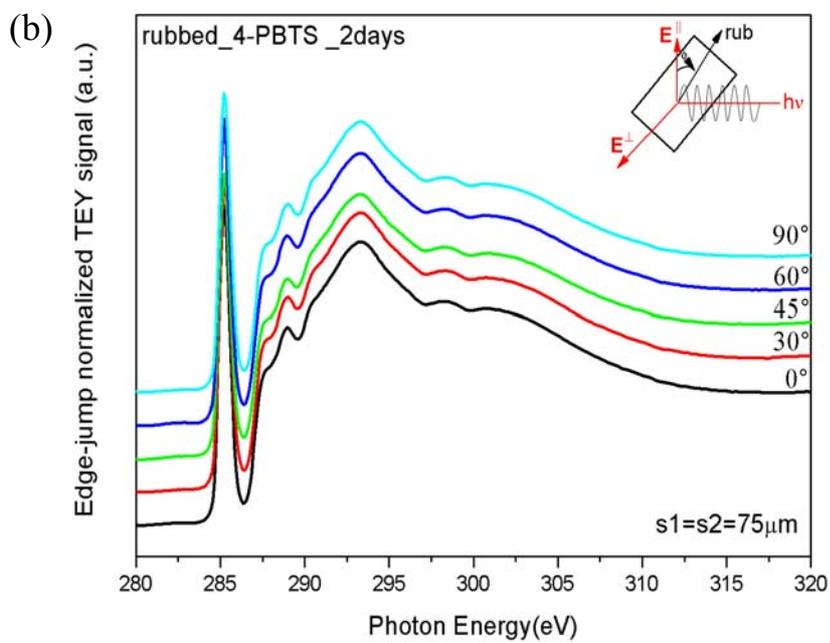
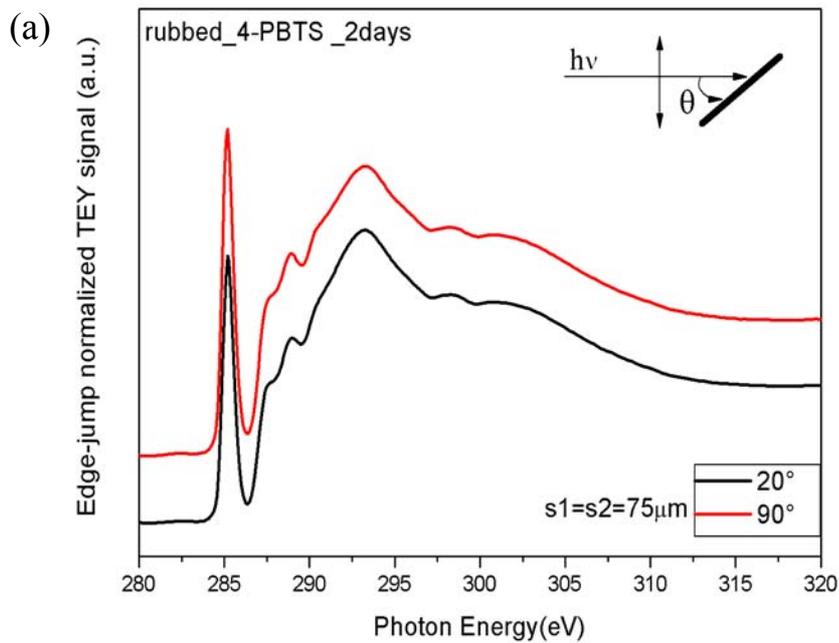


圖4-36 4-PBTS自組裝薄膜的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天。

在同樣浸泡條件之下，也以4-PBTS自組裝薄膜為基材來蒸鍍薄層五環素分子（蒸鍍時間為1.7分鐘）。樣品取 θ 角分別為 20° 與 90° 與固定 X 光光源入射角度 ($\theta = 90^\circ$)，只轉動樣品對於方位角 (ϕ)，取角度變化為 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° 圖譜作分子位向分析（光源狹縫皆為 $25\ \mu\text{m}$ ，未經刷膜處理與經刷膜處理樣品結果圖分別為4-37與4-38）。有蒸鍍五環素與無蒸鍍五環素圖譜互相比較（圖4-39）可以發現到五環素分子的 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰吸收範圍由283.5到285.7 eV，而4-PBTS的 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰吸收範圍則由284到285.7 eV。五環素分子為五個苯環並聯在一起， π 電子共震系統會相對於只有單一個苯環分子4-PBTS的共振複雜許多，相對的 π^* 能態的存在範圍與位置也相對於4-PBTS為多因此可以在 $1s \rightarrow \pi^*$ 前緣部分找到兩個有明顯差異的特徵峰，可以此特徵峰來決定分子傾角。五環素分子傾角分析使用283.5到284 eV的 $1s \rightarrow \pi^*$ 特徵峰吸收強度比例來決定對 X 光入射光源角度關係決定。PTC 在未經刷膜處理的4-PBTS 薄膜基材比例

$$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 2.37$$

， PTC 在經刷膜處理的4-PBTS 薄膜基材比例

$$\frac{I(\phi = 90^\circ)}{I(\phi = 20^\circ)} = 2.96$$

對照圖2-7決定分子與表面傾角可以得知PTC傾角分

別為 71° 與 76° 。對照五環素薄層分子在OTS薄膜上傾角為 61° 、 62° 可以發現到4-PBTS苯環會影響到五環素的傾角，苯環取代基與五環素之間易形成良好的 π - π 堆疊結果而有助於五環素分子形成晶體結構時 73° 的分子傾角。

相同樣品對方位角 (ϕ), 取 0° 、 30° 、 45° 、 60° 與 90° , 結果分別為圖4-37(b)與圖4-38(b)。由結果可觀察到4-PBTS分子對於刷膜也沒有特別的影響存在。

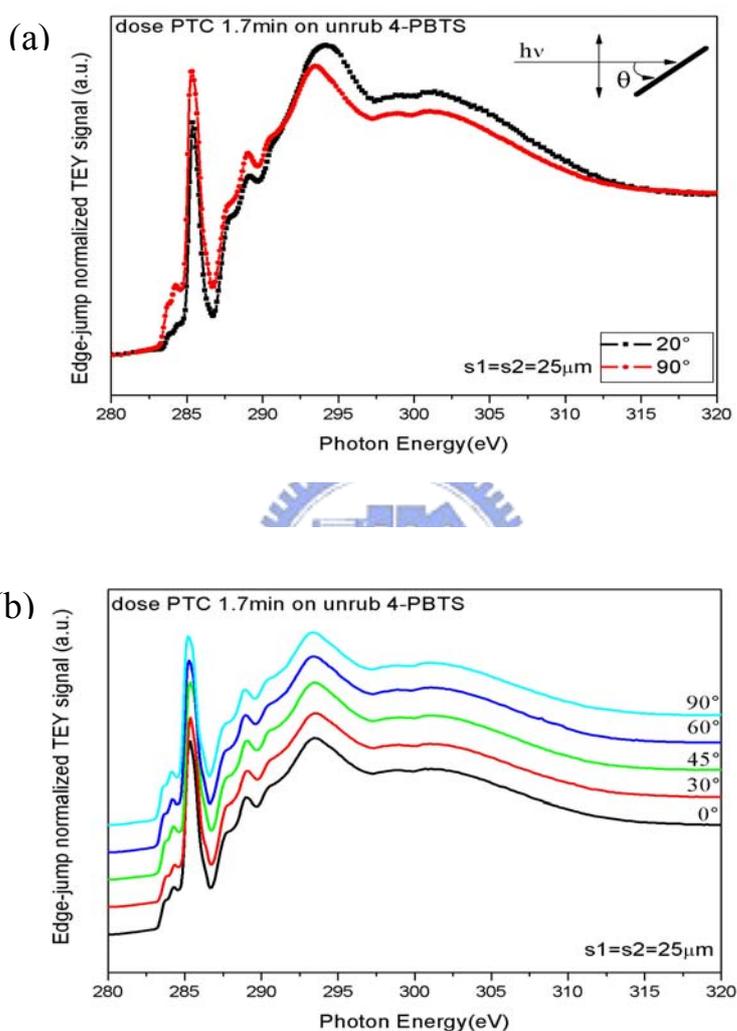


圖4-37 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為未經刷膜處理無水4-PBTS溶液浸泡2天。

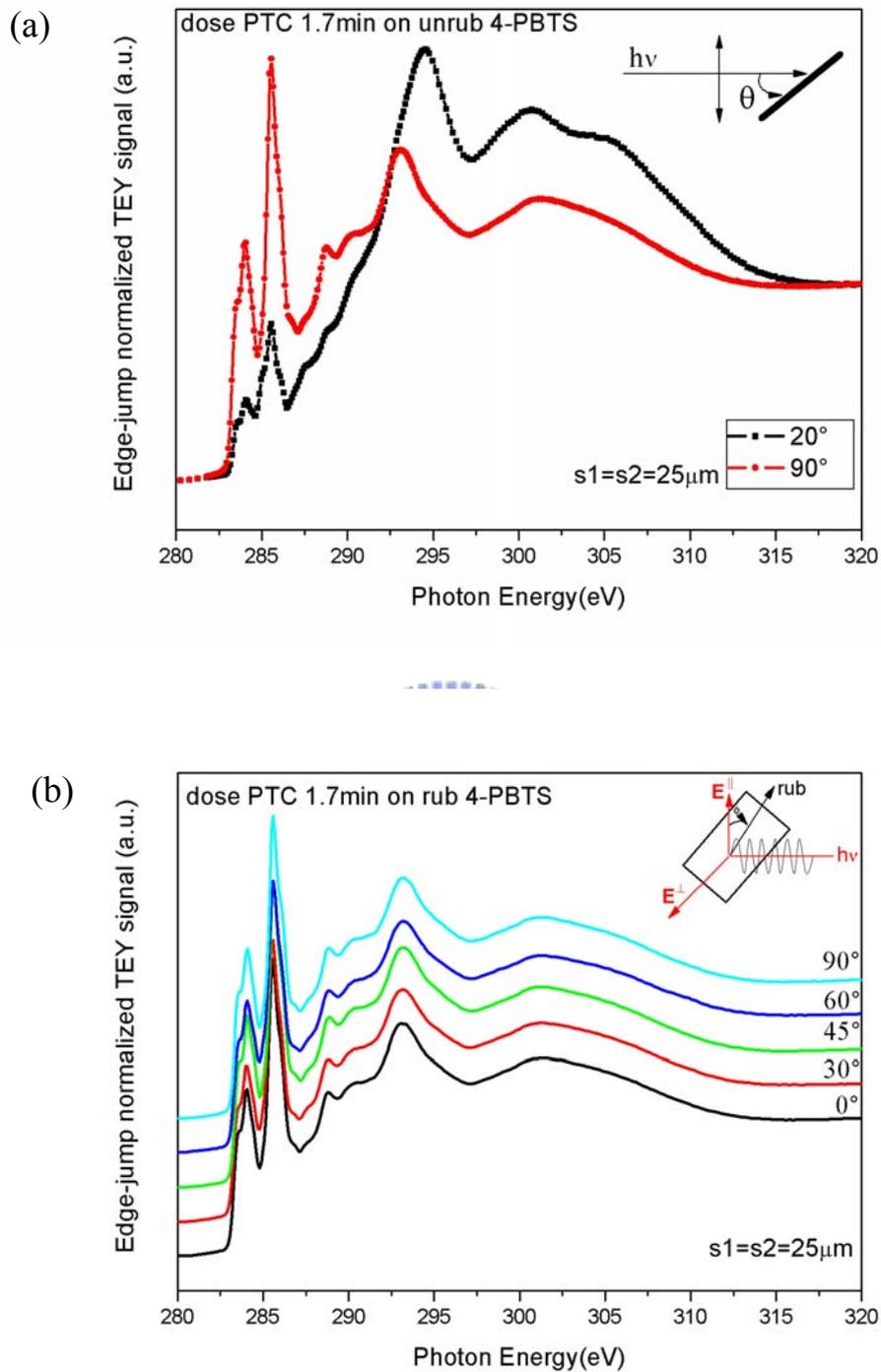


圖4-38 蒸鍍薄層五環素的 C-K edge NEXAFS 光譜與(a)極角 θ 的關係(b)方位角 ϕ 的關係($\theta = 90^\circ$)，樣品基材條件為經刷膜處理無水4-PBTS溶液浸泡2天。

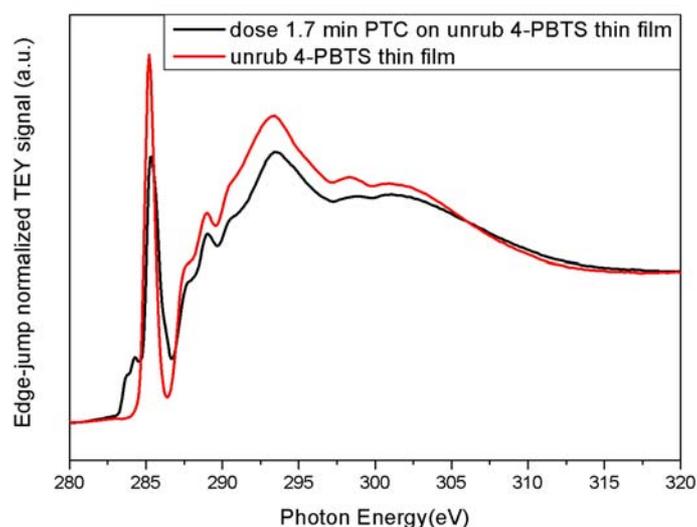


圖4-39 4-PBTS薄膜與蒸鍍1.7分鐘五環素於4-PBTS薄膜上NEXAFS比較圖。

在圖4-37 (a) 與圖4-38 (a) NEXAFS光譜可以觀察到有部分的差異，而這樣的差異所產生的來源為蒸鍍五環素分子速率控制不佳所造成的結果。在圖4-37 (a) 中為有明顯的4-PBTS基材特徵峰與五環素特徵峰兩個分子NESAFS所組合而成。經過NESAFS光譜線性組合分析結果：4-PBTS基材NESAFS貢獻度為61 %；五環素分子NESAFS在組合圖譜中貢獻為39 %。圖4-38 (a) 圖中幾乎全為五環素分子的貢獻，圖形相當類似於厚層五環素結果 (圖4-30(a)與圖4-31(a)所顯示)，基材4-PBTS的貢獻可以忽略。藉由NESAFS光譜線性組合分析結果，我們對圖4-37 (a) 減去圖譜中4-PBTS基材的NESAFS貢獻，以比較圖譜中單純只有五環素分子的貢獻差異圖譜，此差異圖譜如圖4-40所示。在差異圖譜中可以明顯的觀察到沒有基材影響之下的五環素分子特徵峰對於X光入射角度變化，並藉由特徵峰譜線強度變化程度可以決定分子的傾角約為 71° 。圖4-40為差異圖譜，並且只單單扣除4-PBTS基材貢獻度比例，並沒有辦法完全減去原始圖譜中對於X光入射角度不變化的固定背景，因此在圖譜edge jump不同而與厚層五環素圖譜

有所差異。但在edge jump前端的影響程度較小，並且相對強度變化可以直接反應分子傾角，因此透過此部份分析五環素分子在4-PBTS表面上的傾角。另一方面，圖形中會有反方向的峰（peak）產生，這些反方向的峰（peak）高度保持固定並不隨著X光入射角度變化而改變。這樣與X光入射角度無關的反方向峰的產生來源為此圖形為差異圖譜，在兩個圖譜直接相減時，因固定背景（constant background）高度變化為不規則方式，因此可能在相減的過程中造成有反方向的特徵峰產生（此固定背景造成的影響可以參考圖4-24），並且此特徵峰明顯不與X光入射角度有關。

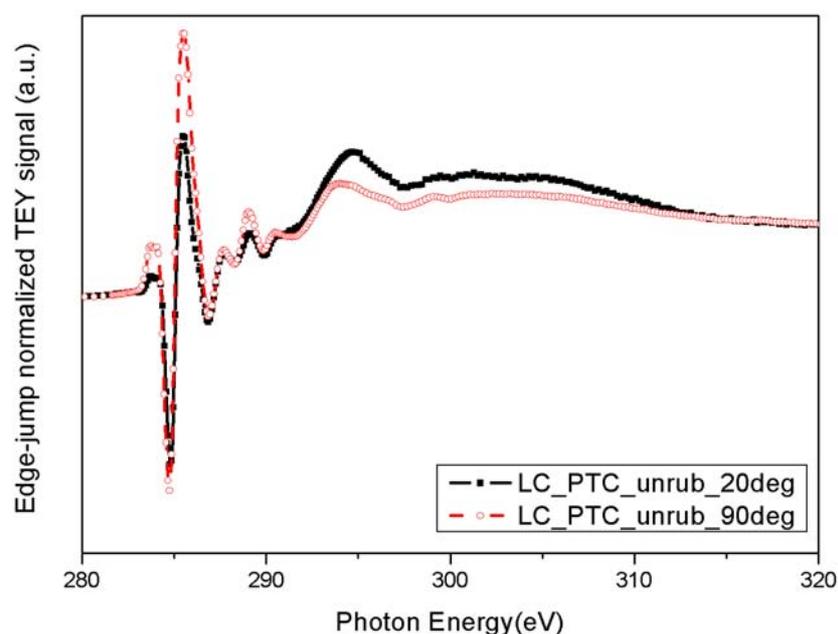


圖4-40 蒸鍍薄層五環素分子的 C-K edge NEXAFS差異光譜，基材為未經刷膜處理無水4-PBTS表面。為圖4-37 (a) 中透過線性組合分析之後扣除基材4-PBTS的貢獻所獲得的五環素分子差異圖譜。

表4-9 整理在此小節各條件下4-PBTS薄膜與蒸鍍五環素分子於
4-PBTS薄膜NEXAFS結果

樣品條件		分子對表面傾角	分子方位角
未經刷膜處理4-PBTS 薄膜		*4-PBTS分子與表面 傾角為56°	沒有傾向特定方位角
經刷膜處理4-PBTS薄 膜		*4-PBTS分子與表面 傾角為57.5°	沒有傾向特定方位角
蒸鍍1.7 分鐘五 環素(約 一直立 層)	未經刷膜處 理4-PBTS 薄膜	PTC分子與表面傾角 為71°	沒有傾向特定方位角
	經刷膜處理 4-PBTS薄 膜	PTC分子與表面傾角 為76°	沒有傾向特定方位角

4-PBTS與OTS薄膜皆沒有特定方位角，在蒸鍍五環素分子實驗中，在4-PBTS薄膜基材因 π - π 堆疊有助五環素分子成長，故五環素傾角較大且與多層或是結晶相分子傾角類似。

*在4-PBTS薄膜系統中，NEXAFS圖形幾乎不隨極角 θ 不同而有變化，無法確定此分子傾角恰好落在奇異角（magic angle 54.7°）附近或是為方位角混亂造成結果，但推測應為分子在表面上以混亂排列的結果。

4.4 XPS能譜結果

4.4.1 OTS自組裝薄膜電子能譜結果

對於浸泡條件相同的OTS自組裝薄膜（在無水OTS溶液中浸泡48小時）做XPS能譜分析，分析這些自組裝薄膜經過刷膜過程與無刷膜之間是否有差異。在此部分的XPS能譜分析所選用的X光光源能量為320 eV，先以粗略掃描圖觀察樣品上元素的組成是否有異常，之後再針對C與Si元素分別做細部掃描。細掃設定條件為pass energy = 20，每0.05 eV一個點。

將細掃XPS能譜結果以基材的特徵峰能量校正光源能量，因為同步輻射光源能量為連續光，經過光柵選取所要求的光源能量，但是光柵的分光條件對於電子束的位置極為敏感，電子束位置有變，分光後的光電子能量極跟著改變。因此在實驗進行中都需要校正光源能量。在這次實驗之中所選用基準為矽元素來校正光源，矽元素在乾淨單晶片中會以零價矽存在，其Si 2p_{3/2}為99.3 eV（從費米能階起算）。在實驗中深層（bulk）零價矽元素並不會因表面變化而改變，皆為99.3 eV。

經過校正結果OTS薄膜C 1s XPS峰作譜線配湊分析，先以光源狹縫為25 μ m條件所取的XPS能譜分析。在經刷膜處理與未經刷膜處理的樣品分析結果圖譜為圖4-41，配湊參數如表4-10所示。在光源狹縫為25 μ m條件下，對於C 1s XPS峰僅使用一組XPS峰即可相當圓滿的描述出在25 μ m條件所獲得的XPS圖譜。此組XPS峰值為285.2 eV，描述的峰寬只有0.8 eV左右。但在相同製備條件下的樣品，在光源狹縫設定為50 μ m條件所量測的結果卻發現XPS圖譜有些許的不同。在50 μ m條件下所取的圖譜有明顯譜線變寬的現象發生，並且這譜線變寬

大的程度與光源狹縫變大所造成解析度變差就可以解釋清晰的，因此在對於50 μm 條件所獲得的圖譜進行配湊時，必須使用兩組XPS成分峰來描述XPS峰值，譜線配湊結果如圖4-42參數如表4-10所列。在這兩組XPS成分峰中，其中一組的能量位置與25 μm 條件下的XPS峰值相近，能量皆在285.2 eV。另一組譜線配湊則出現在284.6 eV。並且這兩組譜線成份峰的相對面積不論在未經刷膜處理或經刷膜處理的樣品中皆保持固定，藉此說明另一組譜線成分峰可能為某個固定來源所造成的結果。

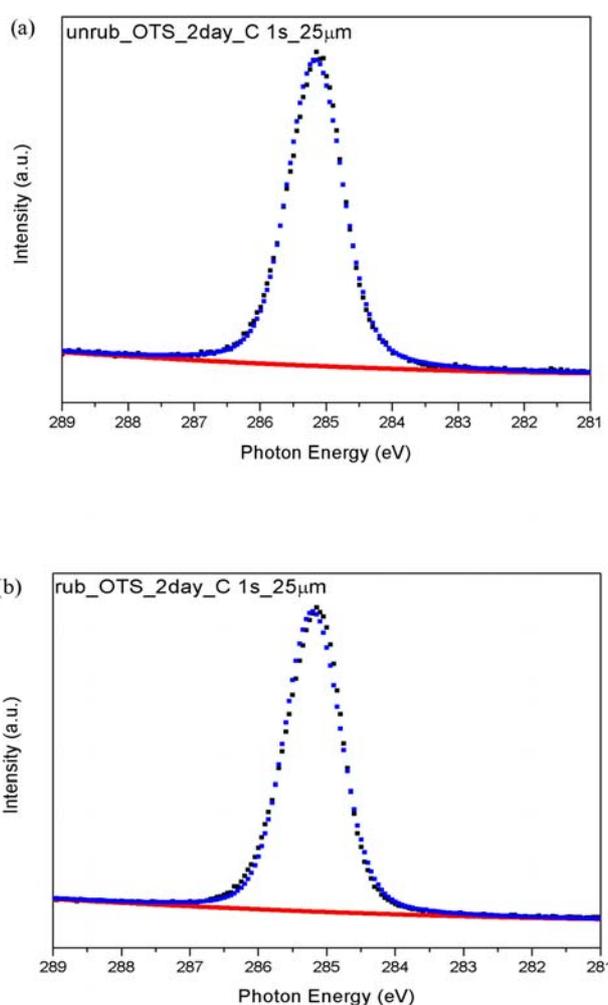


圖4-41 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光源狹縫25 μm 。

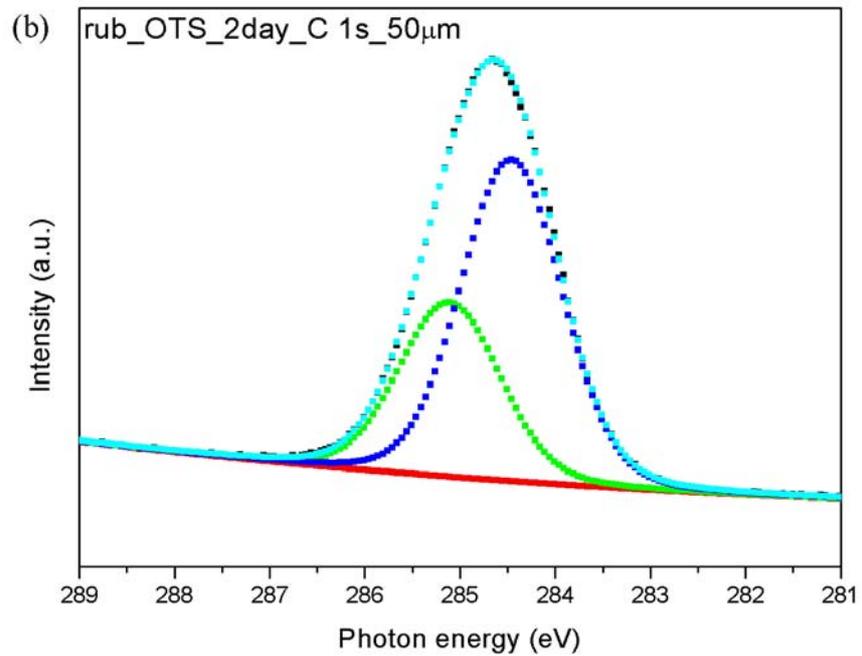
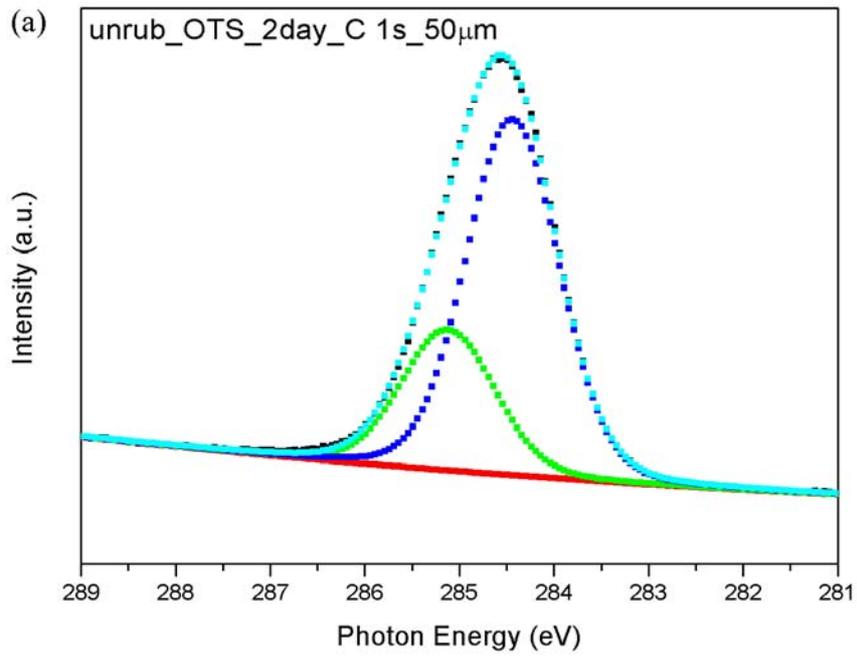


圖4-42 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為無水OTS溶液浸泡2天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光源狹縫50 μ m。

表4-10 OTS自組裝薄膜XPS能譜特徵峰配湊參數

	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area
OTS 48hr_unrub 25 μm	285.16	0.814	1			
OTS 48hr_rub 25 μm	285.2	0.845	1			
OTS 48hr_unrub 50 μm	285.2	1.02	0.4	284.6	1.02	0.6
OTS 48hr_rub 50 μm	285.2	1.32	0.4	284.7	1.32	0.6

由表4-10與其相對的細掃譜線配湊圖中可以發現到相同條件下的樣品有不一樣的結果：特徵峰能量位置在不同條件下都有285.2 eV 的特徵峰存在，在狹縫較大結果中另一個特徵峰則出現在284.6 eV 左右。這兩個特徵峰差異有 0.6 eV。在文獻之中有許多探討碳長鏈樣品受到輻射傷害 (radiation damage) 會造成C_{1s}束縛能往低束縛能移動大約0.5 eV ~ 0.7 eV⁷⁶⁻⁷⁷。較大狹縫中所產生第二個特徵峰推測為樣品受到輻射傷害所形成的特徵峰。在原本沒有受到輻射傷害的特徵峰應為285.2 eV，此束縛能即為OTS分子C 1s束縛能。明顯地，寬狹縫引入更多光子於單位面積，因此輻射傷害更為嚴重，故OTS分子易受到輻射傷害而造成結果不同。

另外，在OTS自組裝薄膜XPS能譜分析可以發現，經過刷膜的樣品在各組特徵峰都有峰寬變大的現象發生。對於這樣的影響，推測為刷膜過程會對於OTS自組裝薄膜產生部份的傷害，例如刮傷樣品表面

或是在刷膜過程中的物理作用力使部分在絨布上的碳元素嵌入到樣品中，這些經由刷膜而可能造成樣品缺陷或是其他來源的碳元素使得測定到的各組特徵峰都有峰寬變大的現象發生。

4.4.2 OTS自組裝多層膜電子能譜結果

對於OTS多層膜的XPS圖譜的取得方式與能量校正與前節所敘述方式相同。在實驗條件方面，因在此部分數據收集時仍未明顯發現到輻射傷害的影響，因此光源狹縫仍為50 μm ，因此在譜線配湊部分依舊需要兩組成分峰組成C 1s XPS峰。經過校正能量之後的C 1s束縛能細掃與譜線配湊結果分別如圖4-43、4-44，配湊參數如表4-11所示。



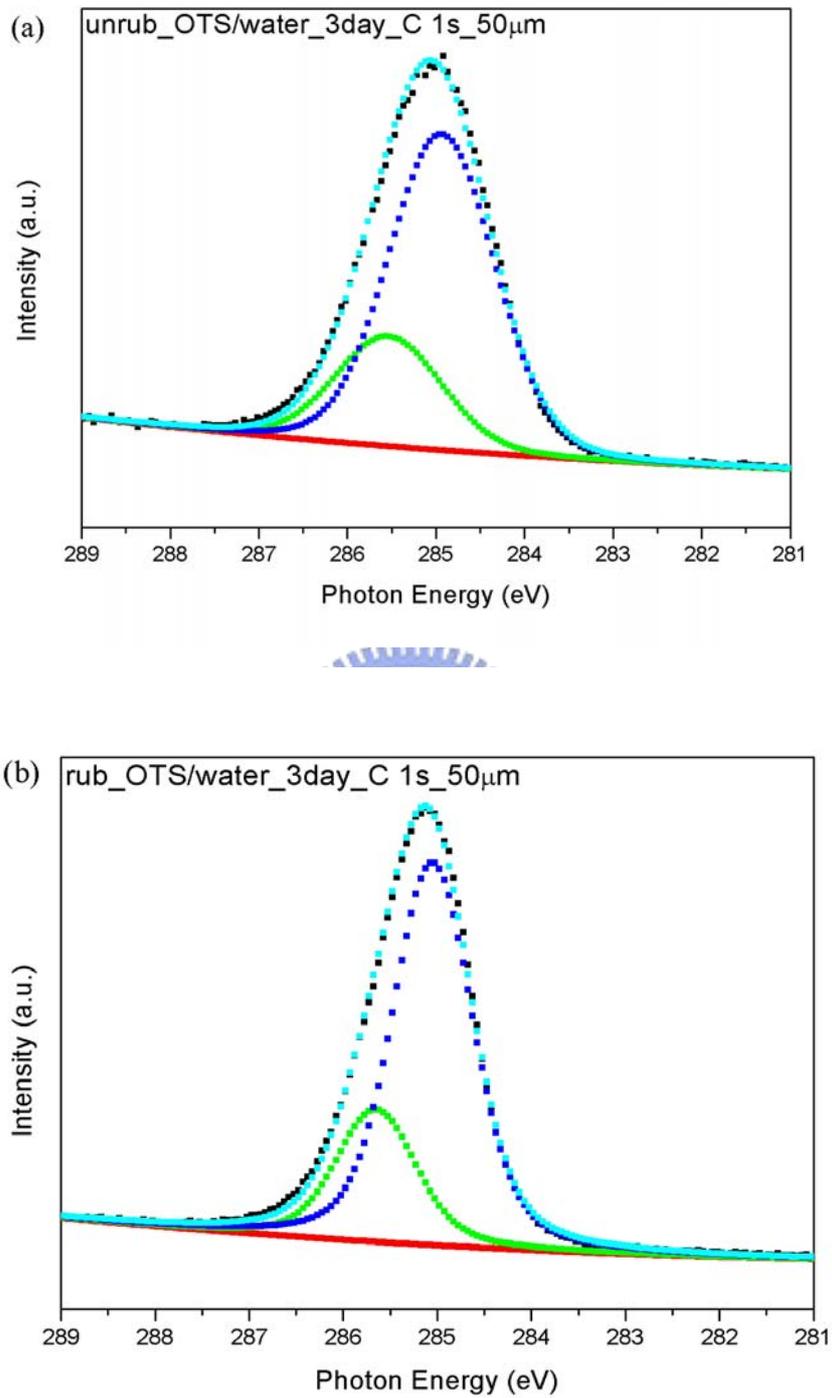


圖4-43 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為有水OTS溶液浸泡3天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光源狹縫50 μ m。

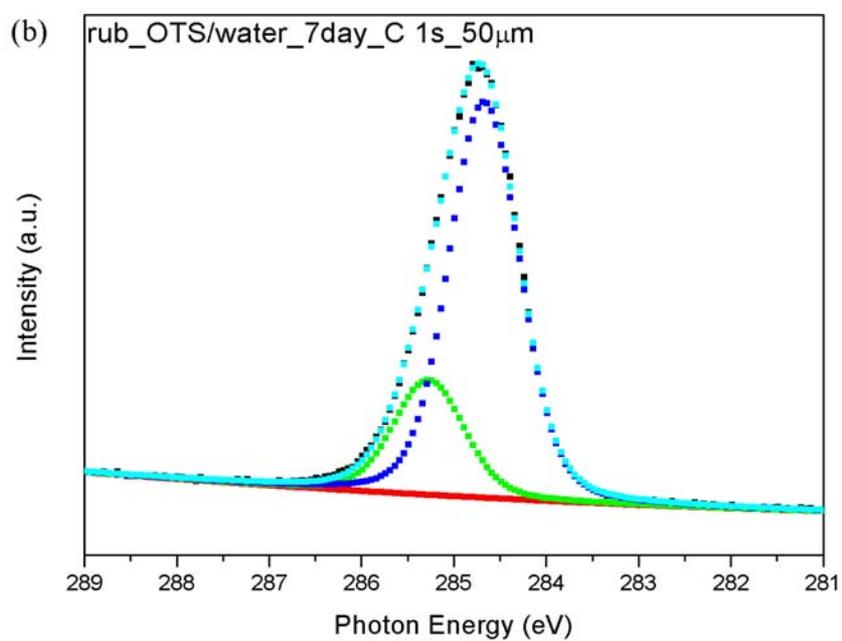
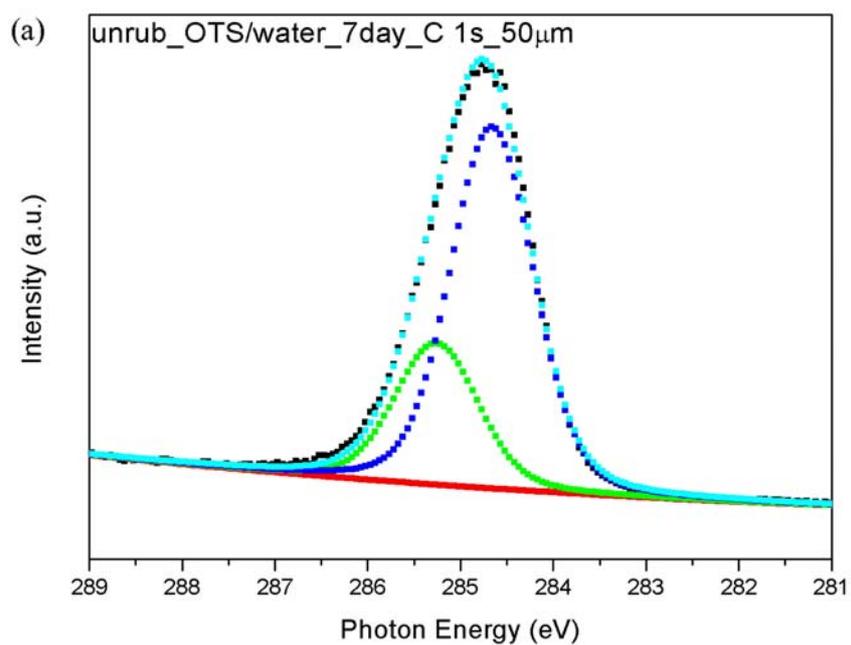


圖4-44 OTS的C 1s XPS峰配湊結果，樣品條件為有水OTS溶液浸泡7天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光源狹縫50 μ m。

表4-11 OTS自組裝多層膜XPS能譜特徵峰配湊參數

	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area
OTS_water 3day_unrub 50 μm	285.53	1.32	0.25	284.93	1.32	0.75
OTS_water 3day_rub 50 μm	285.65	0.81	0.25	285.05	0.81	0.75
OTS_water 7day_unrub 50 μm	285.57	0.93	0.28	284.97	0.93	0.72
OTS_water 7day_rub 50 μm	285.75	0.8	0.22	285.15	0.8	0.78

OTS自組裝多層膜樣品中，刻意使用大量的水來影響OTS成長機制，在矽晶片表面形成島狀成長的OTS多層膜，其反應機制與結構如圖4-13所示。在表4-11與圖4-43、4-44的數據分析中可以發現到特徵峰分析參數上有不一樣的變化：碳元素特徵峰往高束縛能移動且特徵峰半高寬變大的現象發生，在浸泡3天的結果碳元素半高寬下降達到38%，浸泡7天的結果中也有13%的下降幅度。這樣結果與前小節所敘述薄膜結果相反，會造成這樣不同的結果發生其原因在於有水環境下OTS成長機制的不同造成的。環境中有大量水存在使OTS成長時分子中矽元素連接並不一定全為Si-O-Si鍵結相互連接，而有許多的OTS末端矽元素上鍵結以Si-O-H方式存在表面上。因為OH基的存在使矽氧之間的電負度差異變小，因此在這條件之下正四價矽元素比原本以Si-O-Si鍵結的模式帶有較多的負電荷，影響此特徵峰往低束縛能

方向移動。碳元素則相對多帶正電荷而往高束縛能移動。因此說明了在多層膜條件下碳元素的束縛能往高束縛能方向移動。且因以Si-O-H鍵結個數無法控制，所以在XPS能譜上的特徵峰半高寬會受其影響且無法區分鍵節個數差異。

另一方面在本章第二節中AFM影像中有明顯圖形說明刷膜對表面的影響：刷膜會帶走原本在樣品表面上較高的島狀OTS的部分，而這些被帶走的部分許多都為末端未完全與其他分子鍵結的OTS，這些未完全鍵結的分子即為前段所描述造成特徵峰變寬的來源分子。經過刷膜會帶走這些島狀成長OTS分子，減少末端矽元素鍵結不同造成的差異，表現在XPS能譜結果即為C 1s束縛能特徵峰變的比較狹窄。刷膜所造成的樣品表面刮傷與嵌入在此影響不如受到刷膜帶走OTS分子的影響因此在此條件下可以忽略其影響。



4.4.3 蒸鍍五環素分子電子能譜結果

實驗之中，五環素分子是在真空腔體中被蒸鍍到樣品上，因此對於蒸鍍物質是否為預期的五環素分子需要經過XPS能譜分析確定。在這一部分討論主要在五環素分子與基材XPS能譜間差異，也與文獻資料作比較，確定蒸鍍至樣品上為五環素分子。另一方面，也觀察五環素分子在不同條件的薄膜基材（未經刷膜處理與經刷膜處理兩種條件）獲得的C 1s XPS峰是否有差異。

蒸鍍五環素分子的XPS圖譜（光源狹縫50 μm ）經過校正能量之後的C 1s XPS細掃與譜線配湊結果分別如圖4-45、4-46，配湊參數如表4-12所示。在進行譜線配湊過程中，對於五環素分子也是先使用一組份峰作譜線配湊，但描述結果與原始圖譜間有相當大的差異存在，因此選用兩組成份峰進行五環素分子C 1s XPS峰譜線配湊。

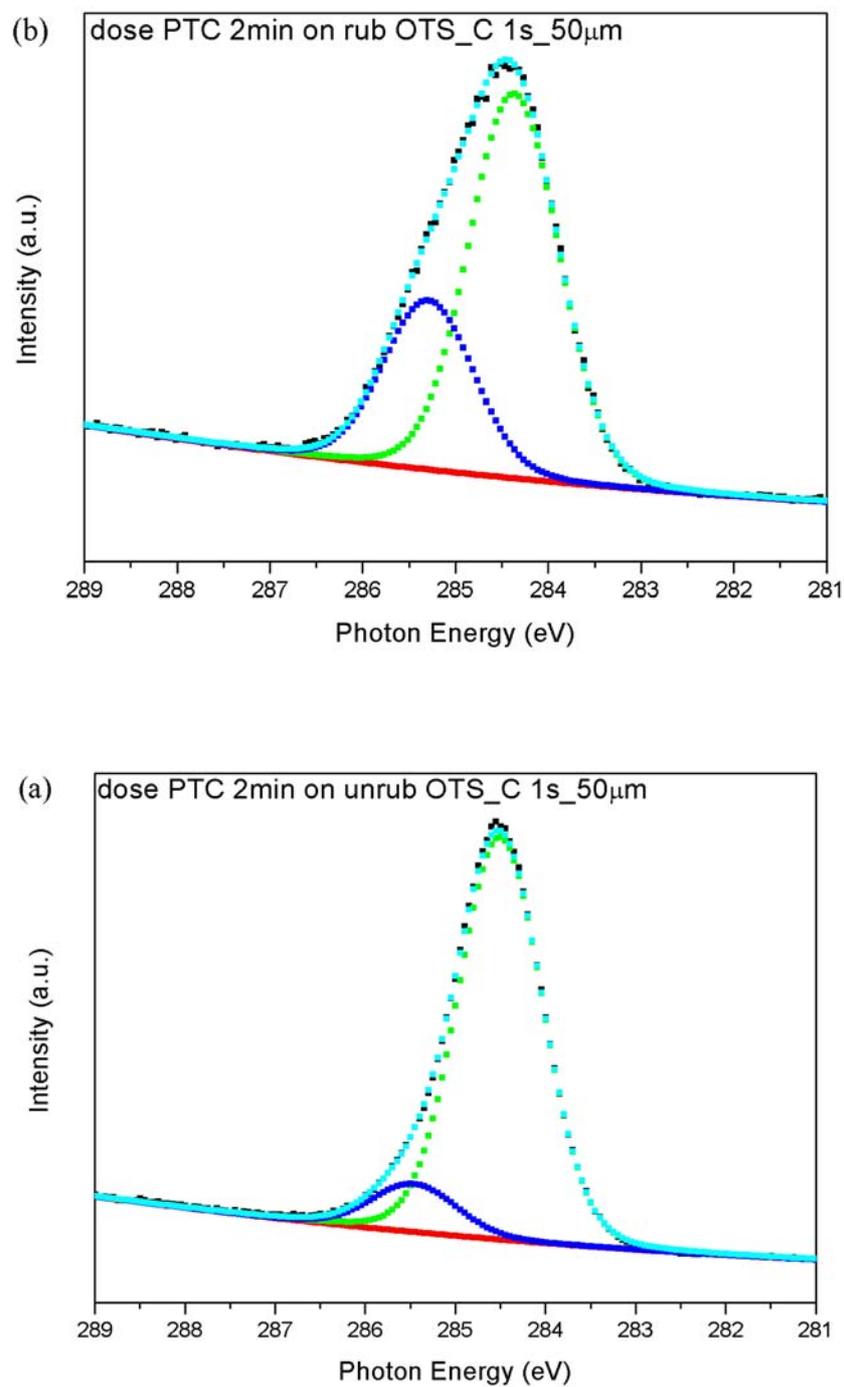


圖4-45 蒸鍍薄層五環素的C 1s XPS峰配湊結果，基材薄膜條件為無水OTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光源狹縫50 μ m。

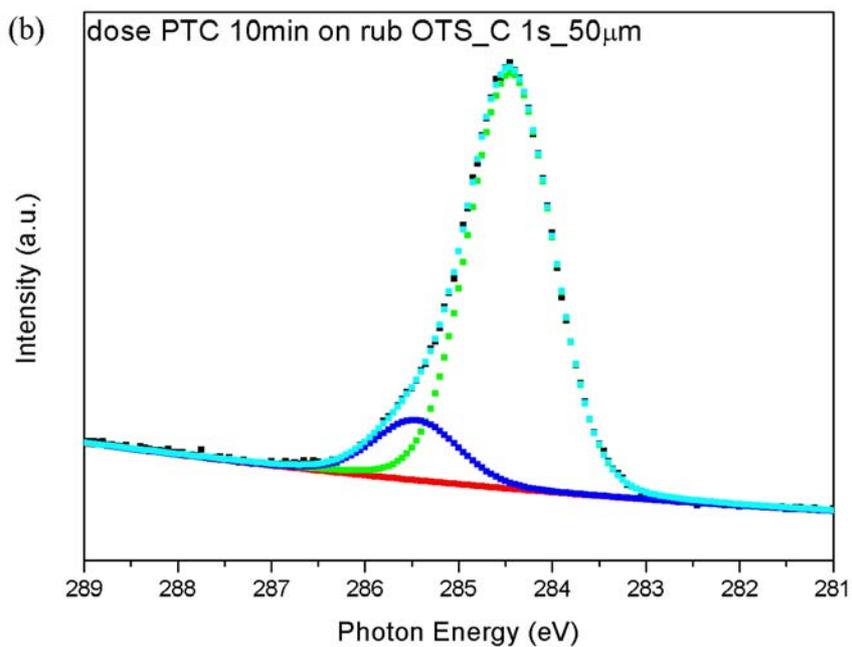
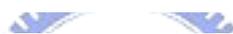
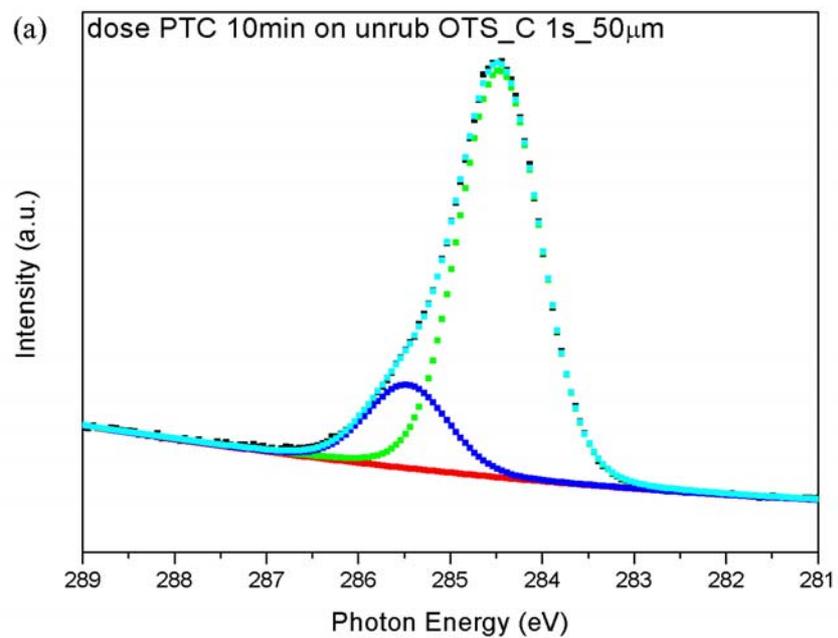


圖4-46 蒸鍍厚層五環素的C 1s XPS峰配湊結果，基材薄膜條件為無水OTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光源狹縫50 μ m。

表4-12 蒸鍍五環素XPS能譜特徵峰配湊參數

	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area
dose PTC 2 min on unrub OTS 50 μm	284.37	1.087	0.7	285.3	1.087	0.3
dose PTC 2 min on rub OTS 50 μm	284.5	1.047	0.9	285.45	1.047	0.1
dose PTC 10 min on unrub OTS 50 μm	284.46	0.99	0.83	285.46	0.99	0.17
dose PTC 10 min on rub OTS 50 μm	284.45	1.011	0.87	285.45	1.011	0.13

透過圖4-45、4-46與表4-12配湊參數結果可以發現在各種蒸鍍時間下的五環素XPS經過配湊結果相當類似，只需兩個特徵峰的配湊即可獲得相當不錯的結果。這兩個特徵峰在284.4 eV與285.4 eV左右，在文獻之中描述五環素分子特徵峰為284.4 eV與285.3 eV所組成⁷⁸。若是OTS薄膜基材的貢獻（OTS薄膜的C 1s XPS峰值為285.2 eV）應該會使XPS配湊譜線往低束縛能方向移動，但在此結果中卻是略偏高束縛能方向移動，因此推斷來源不應為OTS薄膜。並且在320 eV的光源下所產生的C 1s電子動能約36 eV，在這條件下電子平均自由徑（mean free path）大約只有數個Å，而直立五環素分子高度大約為15Å，因此要在此條件下觀察到來自於OTS薄膜的C 1s電子相當的困難。XPS峰有些微偏移應為儀器量測上或校正能量時造成的部分誤差所產生。透過實驗結果與文獻資料互相比較結果可以確定蒸鍍的分子

為五環素。

在表4-12譜線配湊參數結果中，對於刷膜與無刷膜基材在XPS能譜並沒有特別的關聯存在，在XPS能譜中為顯現樣品表面的五環素分子。透過分析知道在XPS能譜中並不能表現出在蒸鍍五環素在不同基材上有差異，並且不論在厚層或薄層五環素分子圖譜結果幾乎觀察不到基材OTS的訊號。

4.4.4 4-Phentylbutyltrichlorosilane電子能譜結果

另一種不同的自組裝薄膜4-PBTS也是使用XPS技術分析樣品刷膜與無刷膜之間的差異，也在這兩種不同的基材蒸鍍五環素作XPS電子能譜細掃分析。對於4-PBTS自組裝薄膜相關XPS細掃圖譜經過校正能量之後的 C_{1s} 束縛能譜線配湊結果分別如圖4-47、4-48，配湊參數如表4-13所示：



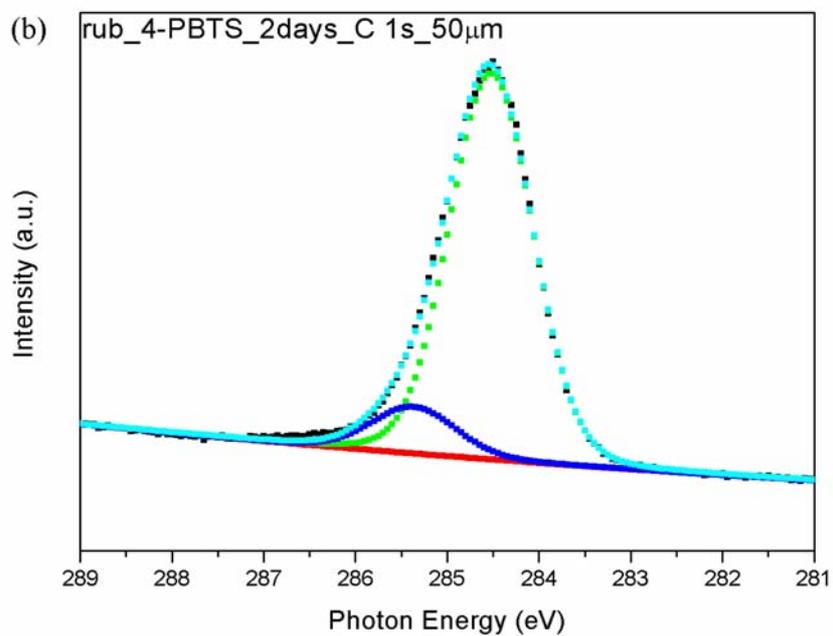
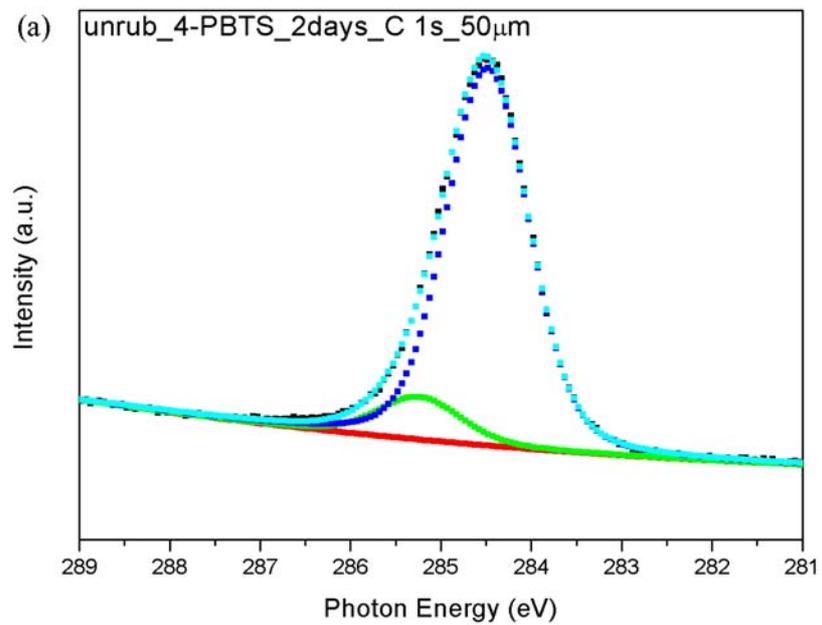


圖4-47 4-PBTS的C 1s束縛能特徵峰配湊結果，樣品條件為無水4-PBTS溶液浸泡2天 (a)未經刷膜處理(b)經刷膜處理，光束線狹縫50 μ m。

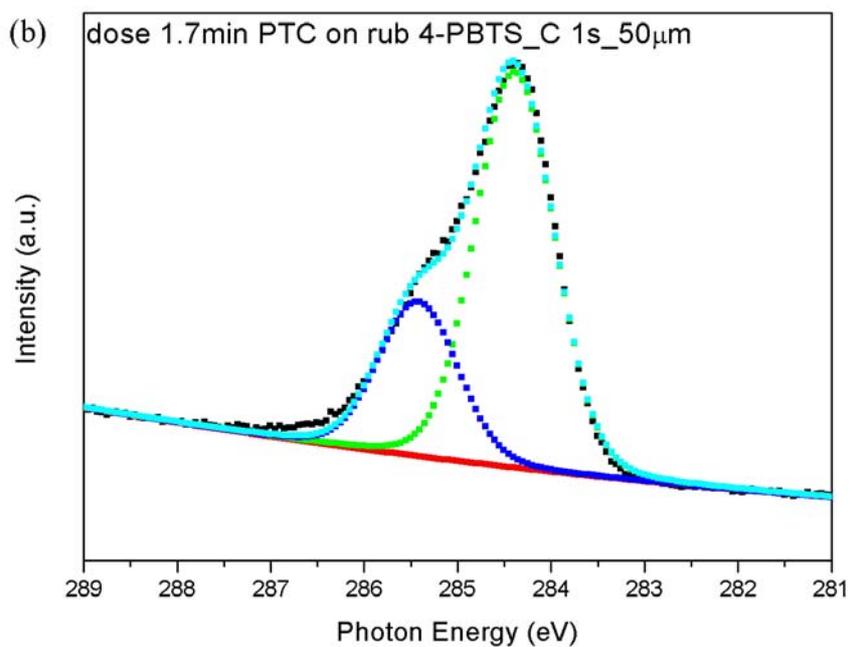
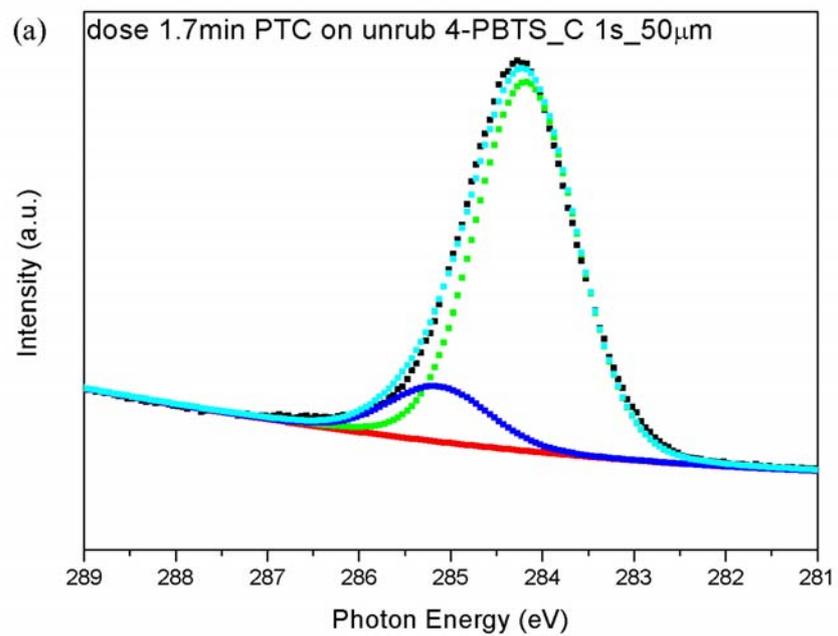


圖4-48 蒸鍍薄層五環素的C 1s束縛能特徵峰配湊結果，基材條件為無水4-PBTS溶液浸泡2天(a)基材未經刷膜處理(b)基材經刷膜處理，光束線狹縫50 μ m。

表4-13 4-PBTS自組裝薄膜與蒸鍍五環素XPS能譜特徵峰配湊參數

	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area	C 1s binding energy (eV)	Peak width	Relative Peak area
4-PBTS 48 hr unrub 50 μm	284.5	0.95	0.9	285.2	0.95	0.1
4-PBTS 48 hr rub 50 μm	284.5	1.01	0.9	285.3	1.01	0.1
dose PTC 1.7 min on unrub 4-PBTS 50 μm	284.4	1.2	0.87	285.3	1.2	0.13
dose PTC 1.7 min on rub 4-PBTS 50 μm	284.4	0.94	0.72	285.4	0.94	0.28

在4-PBTS自組裝薄膜，其分子結構如圖2-1。在這分子中末端為苯環取代基，因此在XPS能譜中展現出來與OTS分子有所不同。細掃譜線配湊可以分為兩個特徵峰，分別為284.5 eV與285.3 eV，比例也為固定為9:1。在經刷膜處理與未經刷膜處理的4-PBTS自組裝薄膜XPS結果可發現到經刷膜處理樣品的譜線配湊半高寬會有增大的現象發生，這樣的結果類似OTS自組裝薄膜。原因推測為薄膜會受到刷膜造成表面傷害而造成。

在這4-PBTS自組裝薄膜層上蒸鍍五環素分子，但因為這兩種化合物都有苯環芳香族的存在，因此在XPS配湊特徵峰位置都雷同，有差異的地方在於兩特徵峰比例上有些許差異。在285.3 eV的特徵峰會有比較高的比例出現，但因為蒸鍍速率並沒有控制到非常好，因此在定量方面無法精確。以特徵峰的比例來表示出五環素分子與自組裝基材

的不同。

4.5 有機場效電晶體試做結果

最後實驗植基於以上所述對五環素分子膜及OTS膜的較佳掌控下，我們試做有機場效電晶體。在電晶體的設計方面是用top contact的形式。實驗各種條件：基材為 n^{++} 型矽晶片；自組裝薄膜層分子為OTS；自組裝薄膜基材分為有刷膜與無刷膜兩種；蒸鍍五環素分子範圍為1 mm時間30分鐘（大約20 nm厚）；金作為源極與汲極，其厚度為6 nm，電極間距為100 μm 。最後製作完成的場效電晶體如圖4-49所表示。

完成有機場效電晶體製作之後對於電晶體特性的量測與探討。場效電晶體在運作時電流與電壓有相關連（其關係如圖2-16），透過分析電流與電壓之間的關係可以了解到場效電晶體的好壞與樣品電子傳導率（mobility）的優劣。在這份實驗中也量測試做的有機場效電晶體，其電流與電壓關係如圖4-50與圖4-51，它們分別代表了無刷膜基材與有刷膜基材的結果。在此選用飽和關係區的傳導率公式計算出在未經刷膜處理基材下五環素電洞傳導率為 $6.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ；在經刷膜處理基材下五環素電洞傳導率為 $6.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

透過五環素分子電洞傳導率的計算結果，可以發現到在經過刷膜過的基材其電子傳導率遠大於無刷膜過的基材。在加上由AFM影像，五環素分子在有刷膜表面形成的圖案形狀比無刷膜的大，藉此推論五環素分子在有刷膜過的基材上形成比較大且完整的區域且表面缺陷減少，因此在電洞傳導率上會相對表現較佳。這樣試作的條件之下與文獻之中的高電洞傳導率（ $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）還有很遠的距離，但是透過這樣的嘗試可以建立起對有機場效電晶體的研究工作⁵⁶。且透過

實驗室對於許多有機半導體分子在表面上的行為的了解程度，相信對於有機場效電晶體的相關研究會有突破的。

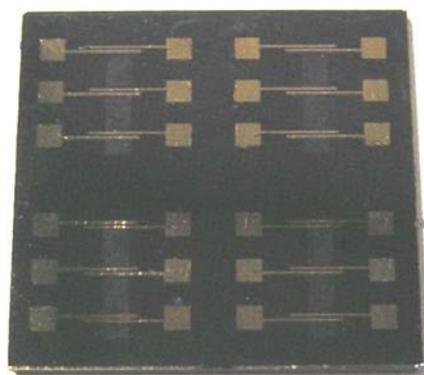


圖4-49 有機場效電晶體製做結果。

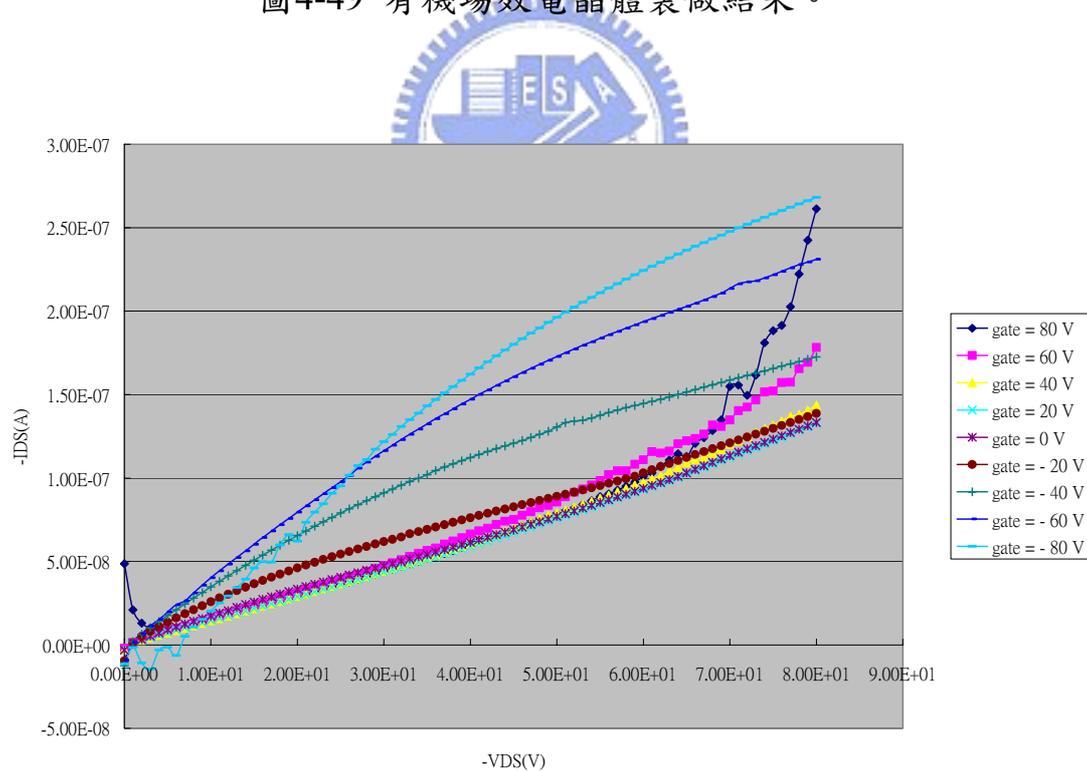


圖4-50 無刷膜基材有機場效電晶體電流與電壓關係圖。

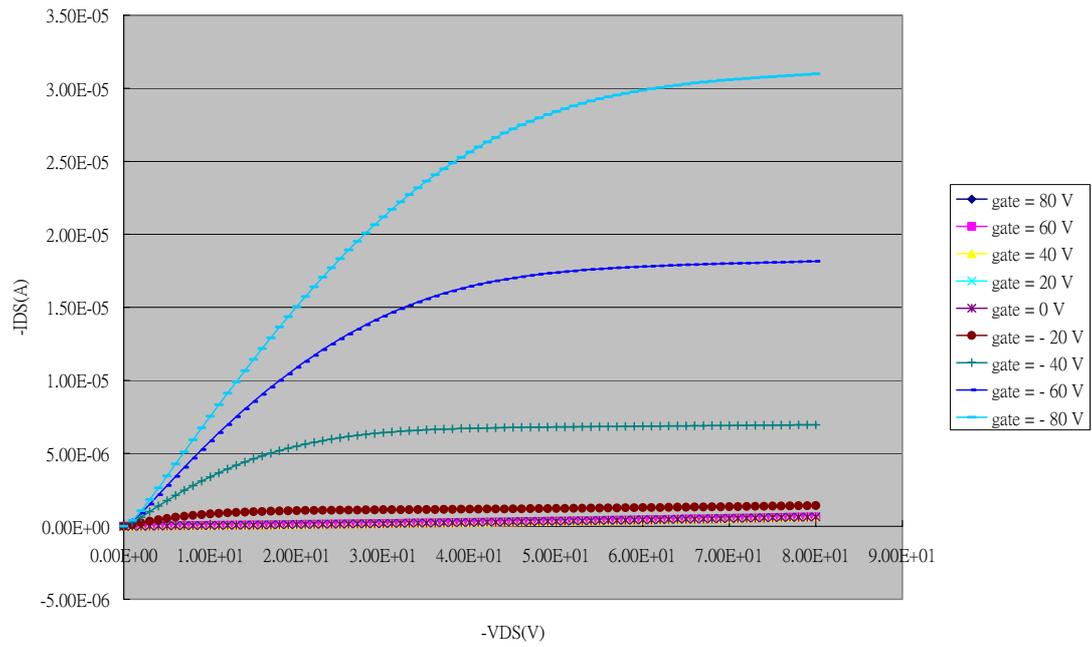


圖4-51 刷膜基材有機場效電晶體電流與電壓關係圖。



第五章 結論

在這份研究中，我們對於OTS薄膜作一系列的探討並根據結果作為蒸鍍五環素基材的考慮，並依此從事場效電晶體實作。除了OTS薄膜外我們也對4-PBTS分子薄膜作部分的探討。

實驗中必須先最佳化Si(100)晶片的表面平整度，要獲得最佳化平面的條件為先經由modified RCA cleaning再放入piranha溶液中加熱5小時。在平整的Si(100)晶片上對OTS分子薄膜作一系列的研究：在無水OTS溶液下浸泡48小時可獲得表面均方根粗糙度 (rms) 只有0.75 nm良好且平坦的表面，OTS分子的碳鏈與表面傾角約45°。在有水條件之下，OTS成長模式改變成島狀成長，因此形成明顯的雜亂表面。因島狀多層膜的形成過程中，末端矽元素鍵結不同而造成XPS能譜峰寬變寬並且分子的碳鏈與表面傾角略大於無水條件結果，約為46°。緊接著，透過機械刷膜對OTS分子薄膜處理會造成無水條件下的OTS分子薄膜表面粗糙度明顯下降 (rms = 0.21 nm)，但碳鏈與表面的傾角則會受到刷膜作用力的影響而改變為50°，在刷膜過程中部分污染物被嵌入OTS薄膜而造成XPS峰寬變寬。在有水條件之下，可由AFM影像觀察到OTS多層膜的尖狀突出物結構受力而斷裂或形變，NEXAFS與XPS結果與經刷膜處理無水條件樣品有相同的趨勢。但在OTS分子對表面傾角研究結果與文獻資料相比之下略有不同，我們推測會有這樣的結果是OTS分子在NEXAFS光譜量測過程中光通量與非必要的X光照射時間過長產生輻射傷害的結果。因此往後在進行這類實驗時必須控制光源光通量與非必要照射時間以免樣品受到嚴重輻射傷害的影響。

蒸鍍五環素分子至OTS分子薄膜研究中，厚層五環素(約六直立層厚)中分子傾角 73° 與以前文獻上薄膜相(thin film phase)結晶分子傾角相似，說明了OTS薄膜對五環素分子位向的影響不大。薄層五環素(約為一直立層)分子傾角約為 61° ，五環素分子受OTS薄膜基材影響而使分子以較低角度成長。說明了五環素分子在對於OTS薄膜基材先以較為傾斜的角度成長，隨著厚度的增加而傾向於固有五環素薄膜相結晶分子傾角。在未經刷膜處理的OTS薄膜基材上以獨立島狀堆疊，表面形貌為山丘狀起伏且有許多明顯的巨觀上的高低差。依此未經刷膜處理的OTS為基材來製作有機場效電晶體，五環素電洞傳導率只有 $6.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，推測是因為五環素分子形貌的太多高低差造成的電洞傳導率不佳。另一方面，五環素分子蒸鍍至經刷膜處理的OTS薄膜上，五環素分子形貌為類似高原狀的表面，巨觀的高低差相對於未刷膜的結構中較少。製作有機場效電晶體，五環素電洞傳導率 $6.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。可知五環素分子在有刷膜過的基材上形成比較大且完整的區域且表面高低差較小，因此在電洞傳導率上會相對表現較佳。

在4-PBTS分子薄膜結果，對薄膜表面進行刷膜處理亦使表面粗糙度下降。4-PBTS的NEXAFS圖形幾乎不隨極角 θ 不同而有變化，無法確定此分子傾角恰好落在奇異角(magic angle 54.7°)附近或是因為方位角混亂造成結果，但推測應為分子在表面上以混亂排列的結果。五環素在4-PBTS薄膜基材上的形貌與OTS薄膜基材類似，在4-PBTS分子薄膜上具有苯環可與五環素分子形成 π - π 堆疊因此在單直立層時五環素分子碳鏈軸與表面傾角即為 71° 與五環素薄膜相結晶分子傾角近似。

在這次研究中，原本期望的薄膜分子受到刷膜的影響而傾向於特

定的方位角，顯示在NEXAFS在不同的方位角 (ϕ) 圖譜有規則性的變化。但在本次所有的實驗結果，不論在OTS分子薄膜（長直碳鏈分子）或是在4-PBTS分子薄膜（具有苯環取代基）皆沒有我們期望的方位角NEXAFS圖譜規則變化。蒸鍍五環素分子的方位角NEXAFS也沒有規則變化。總結來說，這些分子薄膜與五環素並不會因刷膜而有傾向於特定的方位角。



第六章 參考資料

1. Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd ed.*, Oxford University Press, Oxford **1999**, pp. 337-340.
2. Shirakawa, H.; Louis, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem.* **1977**, 578.
3. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gua, S.C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *39*, 1098.
4. Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gua, S.C.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
5. Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45*, 11.
6. Farchioni, R.; Grosso, G. “*Organic Electronic Materials*,” Springer, New York, **2001**.
7. Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87.
8. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
9. Vanslyke, S. A.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
10. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press, Boston, **1991**.
11. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
12. Lilienfeld, J. E. US Patent 1745175, **1930**.
13. Kahng, D.; Atalla, M. M. IRE Solid-State Devices Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, PA **1960**.

14. Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699
15. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, Y. *Synth. Met.* **1988**, *25*, 11.
16. Chikamatsu, M. *AIST Today*, **2005**, *5*, 21.
17. Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259.
18. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
19. Coronado, E.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 869.
20. Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, *1*, 513.
21. Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92.
22. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
23. 沈鼎昌, “神奇的光-同步輻射”, 牛頓出版股份有限公司, **1999**.
24. Chang, C. T.; Tsang, K.L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **2001**, 467-468, 586.
25. Vickerman, J. T. “*Surface Analysis-The Principal Techniques*”, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
26. Stohr, J. “*NEXAFS spectroscopy*”, Springer-Verlag, Berlin, **1992**.
27. 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.
28. Digital Instruments Veeco Metrology Group, *Scanning Probe Microscopy Training Notebook Version 3.0*, 004-130-000 Standard Issue.
29. Sedra, A. S.; Smith, K. C. *Microelectronic circuits 4th ed*, Oxford University Press, New York, **1998**.
30. Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.*, Wiley, New York **1981**.
31. Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
32. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
33. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.;

- Bredas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
34. Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
35. Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
36. Chabinyo, M. L.; Salleo, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4509.
37. Horowitz, G. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
38. Dodabalapur, A.; Torsi, L.; Katz, H. E. *Science* **1995**, *268*, 270.
39. Pesavento, P. V.; Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Frisbie, C. D. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7312.
40. Goldmann, C.; Haas, S.; Krellner, C.; Pernstich, K. P.; Gundlach, D. J.; Batlogg, B. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 2080.
41. Podzorov, V.; Sysoev, S. E.; Loginova, E.; Pudalov, V. M.; Gershenson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3504.
42. Dimitrakopoulos, C. D.; Furman, B. K.; Graham, T.; Hegde, S.; Purushothaman, S. *Synth. Met.* **1998**, *92*, 47.
43. Brown, A. R.; Jarrett, C. P.; de Leeuw, D. M.; Matters, M. *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37.
44. Dimitrakopoulos, C. D.; Brown, A. R.; Pomp, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2501.
45. Horowitz, G.; Hajlaoui, R.; Bourgouiga, R.; Hajlaoui, M. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 401.
46. Torsi, L.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 1088.
47. Madru, R.; Guillaud, G.; Al Sadoun, M.; Maitrot, M.; Andre', J.-J.; Simon, J.; Even, R. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 343.
48. Dimitrakopoulos, C. D.; Purushothaman, S.; Kymissis, J.; Callegari, A.; Shaw, J. M. *Science* **1999**, *283*, 822.
49. Tanase, C.; Meijer, E. J.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 216601.
50. Ishizaka, A.; Shiraki, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 666.
51. Yuliyang, W.; Marya, L. *Langmuir* **2003**, *19*, 1159.

52. Peters, R. D.; Nealey, P. F.; Crain, J. N.; Himpsel, F. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 1250.
53. Bierbaum, K.; Kinzler, M.; Wöll, Ch.; Grunze, M.; Haehner, G.; Heid, S.; Effenberger, F. *Langmuir* **1995**, *11*, 512.
54. Harder, P.; Bierbaum, K.; Woell, Ch.; Grunze, M.; Heid, S.; Effenberger, F. *Langmuir* **1997**, *13*, 445.
55. Smith, M. B.; Efimenko, K.; Fischer, D. A.; Lappi, S. E.; Kilpatrick, P. K.; Genzer, J. *Langmuir* **2007**, *23*, 673.
56. Weng, S. Z.; Hu, W. S.; Kuo, C. H.; Tao, Y. T. ; Fan, L. J.; Yang, Y. W. *Appl.Phys.Lett.* **2006**, *89*, 172103.
57. Uchida, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **1982**, *1*, 1.
58. Stöhr, J.; Samant, M. G. *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom* **1999**, *98*, 189.
59. (a) Uchida, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1985**, *123*, 15. (b) Uchida T.; Seki, H. *Liquid Crystals Applications and Uses*; edited by Briendra Bahadur, World Scientific, Singapore, **1992**, *3*, Chap. 5.
60. Staub, R.; Toerker M.; Fritz T.; Schmitz-Hübsch T.; Sellam F.; Leo K. *Langmuir* **1998**, *14*, 6693.
61. Camillone, N. III.; Leung, T. Y. B.; Schwartz, P.; Eisenberger, P.; Scoles, G. *Langmuir* **1996**, *12*, 2737.
62. Sprik, M.; Delamarche, E.; Michel, B.; Roethlisberger, U.; Klein, M. L.; Wolf, H.; Ringsdorf H. *Langmuir* **1994**, *10*, 4116.
63. Outka, D. A.; Stöhr, J.; Rabe, J. P.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4076.
64. Schertel, A.; Hahner, G.; Grunze, M.; Woll, Ch. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 1801.
65. Hennies, F.; Föhlisch, A.; Wurth, W.; Witkowski, N.; Nagasono, Mitsuru, *Surface Science* **2003**, *529*, 144.

66. Matsui, F.; Yeom, H. W.; Matsuda, I.; Ohta, T. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 5036.
67. Jin, H.; Kinser, C. R.; Bertin, P. A.; Kramer, D. E.; Libera, J. A.; Hersam, M. C.; Nguyen, S. T.; Bedzyk, M. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 6252.
68. Fischer, D.; Marti, A.; Hahner, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 2173.
69. Kinzler, M.; Schertel, A.; Hähner, G.; Wöll, Ch.; Grunze, M.; Albrecht, H.; Holzhüter, G.; Gerber, Th. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7722.
70. Bockong, T.; James, M.; Coster, H. G. L.; Chicott, T. C.; Barrow, K. D. *Langmuir* **2004**, *20*, 9227.
71. Yoshimoto, S.; Narita, R.; Wakisaka, M.; Itaya, K. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 532, 331.
72. Satta, M.; Iacobucci, S.; Larciprete, R. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155401.
73. Kfer, D.; Ruppel, L.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085309.
74. Mantz, Y. A.; Gerard, H.; Iftimie, R.; Martyna, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4080.
75. Mirji, S. A. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 158.
76. Solymosi, F.; Kovács, I. *Surface Science* **1993**, 296,171.
77. Wirde, M.; Gelius, U.; Dunbar, T.; Allara, D. L. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1997**, *131*,245.
78. Weidkamp, K. P.; Hacker, C. A.; Schwartz, M. P.; Cao, X.; Tromp, R. M.; Hamers, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11142.

簡歷

姓名：張仲翔

出生：民國72年10月4日

籍貫：台灣省台中市

學歷：台中市立光復國民小學

台中縣立長億國民中學

國立台中第二高級中學

國立交通大學應用化學系

國立交通大學應用化學所碩士班