

國立嘉義大學 理工學院 電子物理學系

專題研究

科技部補助大專學生研究計畫

成果報告書

奈米金銀複合顆粒對於ITO/PET表面微觀
電性之影響

**Research for nano-electric properties of ITO/PET
substrate with Ag-Au composite nanoparticles**

學生：陳思豪

Ssh-Hao Chen

指導教授：陳思翰 教授

Advisor : Sy-Hann Chen

中華民國 一〇四年 八月

Aug. 2015

目錄

第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 高分子發光二極體簡介	2
1.3 侷域化表面電漿共振效應簡介	4
1.4 研究動機	6
第二章 文獻探討	8
2.1 高分子發光二極體原理與介紹	8
2.2 奈米顆粒表面電漿共振理論	10
2.3 掃描探針發展及近況	11
第三章 研究方法	15
3.1 低功率直流濺鍍系統	15
3.2 原子力顯微儀	17
3.3 接觸電流顯微儀	21
3.4 掃描電位顯微儀	22
3.5 實驗流程	26
3.6 實驗方法	27
3.6.1 清洗方法	27
3.6.2 濺鍍金銀奈米複合顆粒	27

3.6.3 AFM 量測流程	28
3.6.4 CAFM 量測流程	29
3.6.5 SSPM 量測流程	30
第四章 實驗結果與探討	32
4.1 吸收光譜儀量測結果與分析	32
4.2 AFM 量測結果與分析	33
4.3 X 射線光電子能譜儀(XPS)與 CAFM 量測結果與分析	38
4.4 SSPM 量測結果與分析	42
第五章 整合結論與展望	44
參考文獻	46

摘要

本計畫是分析以可撓式基板 PET(polyethylene terephthalate)為底材的氧化銦錫(ITO)基板上濺鍍奈米金銀複合顆粒為主軸的研究，實驗一開始先利用低功率直流濺鍍系統(DC sputter)的濺鍍秒數來得到不同粒徑大小的金銀顆粒，再透過吸收光譜的量測來確定濺鍍秒數的參數，使複合奈米金銀顆粒的吸收波段落在紅、藍、綠(RGB)三原色波段上(400nm~750nm)用以符合白光 PLED 製程表面電漿效應增益所需，再透過不同於巨觀量測的微觀量測技術量測，即原子力顯微鏡之應用，來分析當氧化銦錫基板上濺鍍上奈米金銀複合顆粒後與原來單純氧化銦錫基板的表面微觀物理特性差異。

關鍵字：可撓式基板(PET)、金銀奈米複合顆粒、微觀物理特性、表面電漿增益。

第一章. 緒論

1.1 前言

從發明鎢絲燈泡以來，產業界及學界就不斷地在找尋更亮、壽命更長、發光效率更好的光源，因而發現了發光二極體(Light -Emitting Diode , LED)。發光二極體與傳統光源相較之下，具有以下優勢，像是體積小、發光效率佳、壽命長、操作反應時間快、可靠度高、不易破裂、可製成體積小、無熱輻射與無水銀等有毒物質的汙染的優點，且從應用層面上來看，大至大型顯示看板、街道上的交通號誌，小至手機開機指示燈、螢幕背光源、以及日常生活中的檯燈、小夜燈等，都已逐漸由 LED 取代傳統光源。LED 之所發出不同顏色的光，是因為製造過程中所添加的金屬元素不同、成分比例不同，而發出不同波長，最後產生擁有不同光譜與顏色的各種 LED 。一開始發展 LED 時，是利用砷化鎵(GaAs)為材料，其發出的光譜為紅外光或紅光；也可利以磷化鎵(GaP)為材料的 LED，其發出的光譜為綠光。在 1991年，日本日亞化學(Nichia Chemical)公司的中村修二(Nakamura)先生發明了利用氮化鎵(GaN)為材料的藍光 LED 。至此有了紅光、綠光及藍光的LED，從而為白光 LED 開闢了一道曙光。但以 GaN 為基底的LED截至目前為止仍有許多問題值得克服，所以就算已進入量產階段，成本過高仍是一個需要克服

的課題。

1.2 高分子發光二極體簡介

有機物電致發光現象是於1950年代法國Nancy大學A.Bernanose及其實驗同伴施加高電壓的電流於有機材料上，而發現的並且開起一連串研究。有機材料又以分子量多寡可分為兩類別，OLED(organic light emitting diodes)PLED(polymer light-emitting diode)，兩者主要差異在發光層材料的不同。

則本研究實驗是以製作PLED為主。PLED是由劍橋大學研究團隊於1990年代[11]，由Bradlev及Friend等人，利用共軛之高分子PPV(poly(p-phenylene vinylene))以旋轉塗佈之方式製造其元件。

PPV系列的材料相似於半導體以及電激發光的性質，其結構為ITO / PPV / Ca，發光顏色約為黃綠色，由初期的單層結構元件在材料結構與純度、元件結構設計與界面分析上尚未有完善的考量，因此發光效率極低，僅0.05%左右。但在1991年代時，發現了高分子聚2-甲氧基-5(2'-乙基-己氧基)對苯乙烯 [poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoy)-1,4-phenylenevinylene) ， MEHPPV] ， MEHPPV亦可溶於一般的有機溶劑，相較於PPV不易溶於有機溶劑中，且其發光性質也較PPV佳，因此廣泛應用於PLED元件。

PLED具有下列特性：(1) 低溫製程，易於製程於任何基板，如ITO

基板及可撓式型基板(PET)、(2)擁有自發光的特性且可設計發出各種波長之光源，不需再具有背光模組、(3)其元件輕薄，易製作於大面積的基板、(4) RGB光源之元件皆可製作、(5)具有低操作電壓特性(<10V)、(6)高流明之效率(>16lm/W)、(7)製程簡單且具有低成本之優點。

PLED主要是採取旋轉塗佈(spin-coating)的方式，將各層高分子溶液塗膜時所需的步驟，此塗膜作法同時具備製程方便及簡單快速，但若實際運用到顯示器的製程上，是必須克服許多限制，如：無法達成RGB畫素化要求、無法有效塗佈大面積且浪費大部分的高分子材料，因此法僅適合於學術上之研究。但為了解決此問題，於是發展出噴墨列印法(ink-jet printing)，利用裝有不同光色的高分子材料墨水夾，再利用特製的噴頭將高分子墨水噴出且依序將不同之高分子噴於基板上，但技術上能有許多需要克服，如：需有效防止噴頭被腐蝕使其提高噴頭壽命、是否精準定位使其高分子墨滴均勻噴於基板、噴出高分子滴狀範圍是否配合畫素尺寸等。下方列出旋轉塗佈法與噴墨列印法的比較。

	旋轉塗佈法	噴墨列印法
圖案化能力	無	可達mm解析度
大面積製程能	不適合	適合
材料耗損率	90%浪費	幾乎無浪費
多彩化能力	無	適合

光色一致性	EL光譜隨位置有些改變	相同
封裝難易度	需去除邊緣之高分子膜	可直接作業
基板需求	硬質玻璃基板較適合	玻璃機板及塑膠基板皆可

圖 1-2.1 旋轉塗佈法與噴墨列印法的比較

1.3 侷域化表面電漿共振效應簡介

電磁波於金屬表面上，會產生特殊的反射光譜，在某些狀況下此反射光譜會有極小值產生，Fano 於 1941 年提出此特殊的反射光譜現象與一種存在於金屬與介電物質之間表面傳播電磁波有關；稱之為表面電漿效應。[12-13]之後 Hessel 和 Oliner 也發表相同的論點，此論點就是所謂的金屬表面電漿共振。

而熔融狀態的帶電離子所構成的系統我們稱為電漿(plasma);在討論金屬物質時，由於內部的電子可當作一高密度的電子流體(electron liquid)被侷限於金屬奈米顆粒的體積範圍內，所以也可將金屬奈米顆粒視為一種類似的電漿系統，在自由空間，因表面電漿之能階密度較高，故於發光半導體中，載子及表面電漿子模態耦合效率，遠高於載子本身自發性放光之效率。而本實驗利用金銀複合奈米顆粒做為表面電漿層，其金屬奈米顆粒在光能量下會有吸收及散射現象，當粒子受到一入射光的電場，吸收其光的能量，在某一特定頻率下，表面導電電子產生集體振盪[8]，將此稱為粒子電漿現象(particle plasmon)，由於此振盪行為僅發生於相

當小的奈米顆粒上，我們將其稱為局域化表面電漿(localized surface plasmon, LSP)。

當金屬表面受到一電磁場作用，電磁波會於介電質與金屬表面間造成電荷的重新分佈，其表面的導電電子會產生集體式的電偶極共振現象，此稱為表面電漿共振，且電磁波能量有一部分被吸收，這即是於 1902 年 Wood 觀察到的有極小值出現於反射光譜中的因素若粒子為有限尺寸的金屬奈米結構時，表面電漿共振會被侷限在奈米結構金屬附近，表面電漿共振被稱之為局域化表面電漿共振。

局域化的表面電漿共振模態與金屬奈米顆粒結構幾何形狀與尺寸有關，然而表面電漿共振的電磁波會被侷限在一個微小空間區域內，使電磁波會有增強之現象。

1.4 研究動機

在 高 分 子 發 光 二 極 體 (PLED) 的 製 程 中， 與 藍 光 相 比 紅 光 與 綠 光 的 製 程 來 的 容 易 且 穩 定， 且 近 年 我 們 實 驗 室 也 將 藍 光 高 分 子 發 光 二 極 體 的 製 程 達 到 一 定 水 平 成 功 性 也 大 大 提 升， 亮 度 也 是 具 有 一 定 水 準 [4-7]， 但 東 西 要 更 好 的 渴 望 人 人 都 有 「 亮 還 要 更 亮 」 任 何 東 西 都 希 望 能 更 上 一 層 樓， 在 我 進 入 實 驗 室 時 研 究 所 學 長 已 經 開 始 研 究 如 何 利 用 奈 米 級 的 金 屬 粒 子 透 過 表 面 電 漿 共 振 效 應 來 達 到 單 色 光 的 亮 度 增 益 實 驗 [8-9]， 本 實 驗 室 已 經 完 成 以 奈 米 金 粒 子 (吸 收 波 長 520nm) 來 達 到 綠 光 增 益 及 利 用 奈 米 銀 粒 子 (吸 收 波 長 450nm) 達 到 藍 光 增 益， 由 於 當 奈 米 金 屬 粒 子 的 粒 徑 大 小 不 同 時 [10]， 會 因 為 尺 寸 效 應 的 關 係， 達 到 不 同 的 光 學 特 性， 往 往 是 粒 徑 越 大 吸 收 光 譜 會 開 始 往 紅 光 吸 收 波 段 移 動， 因 此 本 計 畫 研 擬 將 金 銀 粒 子 濺 鍍 在 同 一 可 撓 式 PET 基 板 上， 希 望 能 研 究 出 符 合 三 原 色 吸 收 波 段 的 金 銀 複 合 奈 米 顆 粒 的 表 面 電 漿 共 振 現 象 在 ITO/PET 上， 藉 此 來 完 成 以 後 全 彩 (白 光) 的 可 撓 式 高 分 子 發 光 二 極 體 製 程。

不 同 其 他 研 究 採 取 巨 觀 量 測， 本 實 驗 在 量 測 機 台 上 使 用 原 子 力 顯 微 儀 來 做 表 面 形 貌 研 究， 在 量 測 樣 品 電 性 方 面 不 同 以 往 研 究 使 用 四 點 探 針 量 測 巨 觀 樣 品 電 性 本 實 驗 改 採 以 表 面 接 觸 電 流 顯 微 技 術 來 探 討 微 觀 下 的 樣 品 表 面 電 流。 再 透 過 量 測 微 觀 的 樣 品 表 面 功 函 數 與 XPS 所 量 測 之 氧 缺

相互分析探討，透過多項微觀技術交叉探討當濺鍍上奈米金銀複合顆粒後表面的微觀表面物理性質。

第二章. 文獻探討

2.1 高分子發光二極體原理與介紹

圖2-1.1為本實驗之結構，當施加一外加偏壓(陽極施加正偏壓，陰極施加負偏壓)於有機電激發光元件時，電子和電洞克服界面壁壘(interfacial barrier)，電洞[18-19]會由陽極注入電洞傳遞層之最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)，類似半導體的價電帶；而電子[16-17]由陰極注入電子傳遞層之最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，類似半導體中導電帶(圖2-1.2)。又因為外加電場所造成的電位差，使得載子在發光層中移動，電洞與電子被共軛高分子之共軛長鏈(圖2-1.3)捕捉後，形成負極化子(negative polaron)與正極化子(positive polaron)，若一條共軛長鏈上僅存在一個正極化子或負極化子時，則此共軛長鏈上會形成另一顆電中性的極化子，最後呈現穩定的狀態；另一種情況是同一條共軛長鏈上同時存在正極化子與負極化子，這是一種不穩定的狀態，正、負極化子會相互吸引，負極化子往正極化子的方向移動，正極化子往負極化子的方向移動，直到正、負極化子在共軛長鏈上再結合(recombination)，形成激子(exciton)，而此激發態在一般的環境中是不穩定的，其由激發態回到穩定的基態(ground state)，其能量將以光或輻射方式釋放，此為共軛高分子發光原理[20]。

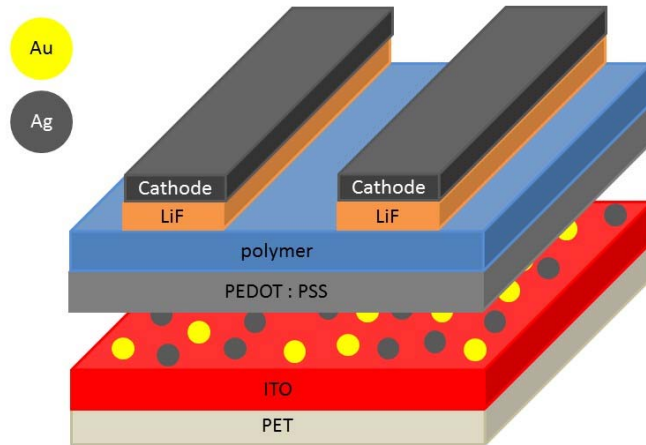


圖 2-1.1: PLED 元件示意圖

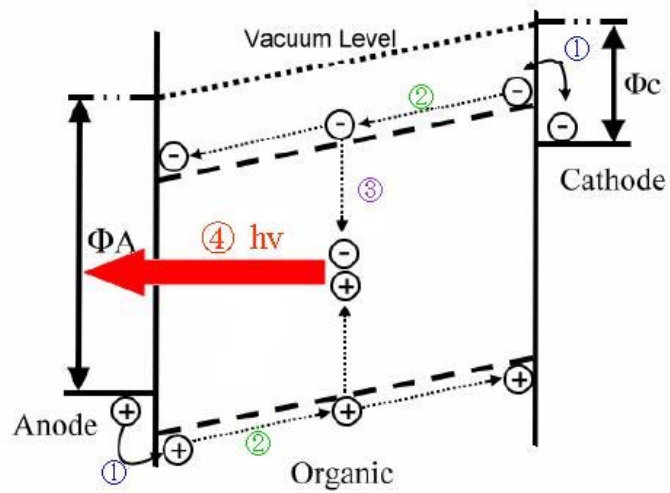


圖 2-1.2: 有機發光二極體元件發光示意圖



圖 2-1.3: 有機共軛高分子材料PF0簡式及其共軛長鏈示意圖

2.2 奈米顆粒表面電漿共振理論

金屬奈米顆粒的表面電漿共振現象與粒子形成過程中的尺寸大小、分布密度有關，表面電漿效應會影響吸收光譜，所以經由量測吸收光譜的變化可以了解金屬奈米顆粒的形成。

將所要探討的金屬定義為有限大小的奈米結構，其表面電漿共振會被限制於奈米結構金屬附近，造成在介面上傳播的困難，這樣的表面電漿共振統稱為局域化表面電漿共振(localized surface plasmon resonance)，而此局域化表面電漿共振的共振模態與金銀奈米複合顆粒的大小及幾何形狀有關，且當局域化表面電漿共振的電磁波被侷限在一個微小的空間區域內時，其在此區域電磁波有增益的現象[14]。

現在假設一個半徑(a)其值遠小於入射的電磁波波長(λ)的金屬球，擇期侷域化的表面電漿共振模態；如圖 2-2.1。

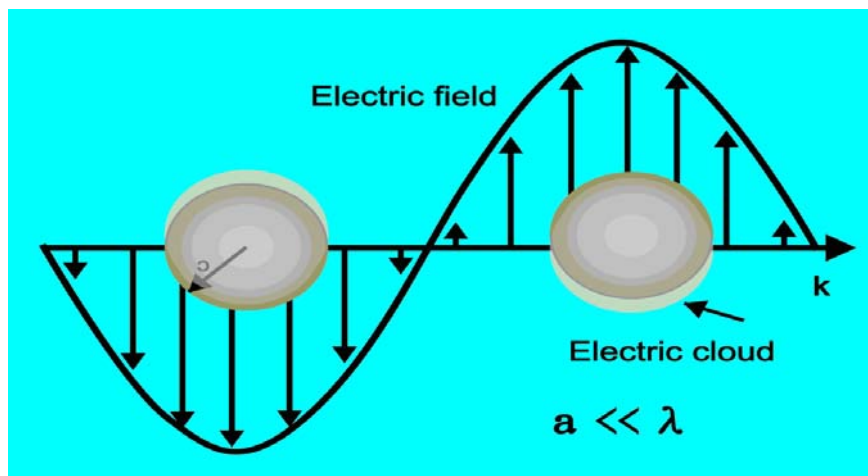


圖 2-2.1 表面電漿共振模態

2.3 掃描探針發展及近況

隨著科技之進步，與科技產品的走向越來越趨向輕薄短小，所以奈米科技的發展更是蓬勃發展，因為奈米科技的活躍，更多研究者必須探討更小尺寸的物理微觀特性及表面形貌結構，利用表面分析技術，可以對奈米材料的微觀結構作組成的分析，同時可以了解製程與特性之關係。找出最佳之微觀結構及其組成，加以設計並掌控，這些都與表面分析技術息息相關[15]。

「表面微觀分析」是被定義為在表面10nm深度內之分析，奈米級的表面分析技術以掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy , SPM)的發展最為快速，它的優點在於可大範圍掃描以及具有高空間解析度，加上機台操作簡便，因此能夠快速地得到材料表面特性的資訊。常用於微觀的材料分析方法尚有光學顯微鏡(Optical Microscope , OM)以及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM)，比較列於表2-3.1。

表 2-3.1 AFM、SEM 與OM的性能比較

名稱	景深	平面解析度	放大倍率
AFM	Medium	0.1~1 nm	500~10 ⁶
SEM	Large	< 5 nm	10~10 ⁶
OM	Small	350~500 nm	1~2000

掃描探針顯微鏡顧名思義是以極小的探針在樣品表面上進行掃描的動作，藉此得到樣品表面的資訊。而在掃描的探針表面鍍上金屬膜後便可進行電性、磁性、光學、熱力學等等的方面的應用，到目前為止已經極多種不同類型的掃描探針顯微術應用，表2-3.2列出常見的 SPM 技術。其中在這如此多種的應用之中，最常被使用的就是用來觀察樣品表面形貌以及表面粗糙度的 AFM。而近幾年來， CAFM 因具有量測奈米尺寸下樣品電流分布的特性，因此被廣泛的使用於半導體材料與元件的開發工作上。

表 2-3.2 常見之SPM技術

Scanning Probe Microscopy(SPM)	Physical properties
Atomic Force Microscopy(AFM)	Atomic Force
Atomic Force Acoustic Microscopy(AFAM)	Hardness
Conductive Atomic Force Microscopy(CAFM)	Conductive Current
Electrostatic Force Microscopy(EFM)	Electrostatic Force
Lateral Force Microscopy(LFM)	Lateral Force
Magnetic Force Microscopy(MFM)	Magnetic Force
Near-Field Scanning Optical Microscopy(NSOM)	Near-Field Light
Scanning Tunneling Microscopy(STM)	Tunneling Current

Scanning Thermal Microscopy(SThM)	Heat
Scanning Capacitance Microscopy(SCM)	Differential
Scanning Spreading Resistance Microscopy(SSRM)	Spreading Resistance

本實驗即是使用原子力顯微鏡，1985 年 G. Binnig、C. F. Quate 和 Ch. Gerber 發明原子力顯微鏡(AFM)，它與 STM 最大差別在於並非利用電子的穿隧效應。其原理是利用一懸臂上的探針與樣品極為靠近時兩者間的微小作用力，即凡得瓦力(Van der Waals Force)，來作為成像訊號以得到物體表面形貌圖，使非導體的表面形貌圖也可利用掃描探針顯微鏡來量測。此外，除了擁有其他儀器無法達到的原子級解析之外，使用環境亦不必侷限在真空中，可在一般環境中作量測，此舉大幅開闊了 AFM 的應用範圍。在 AFM 發明之後，陸陸續續有多種利用不同量測原理的掃描探針顯微鏡被發展出來，如靜電力顯微鏡(electrostatic force microscopy , EFM)、磁力顯微鏡(magnetic force microscopy , MFM)、近場光學顯微鏡(near - field scanning optical microscopy , NSOM)、掃描表面電位顯微鏡(scanning surface potential microscopy , SSPM)、掃描電容顯微鏡(scanning capacitance microscopy , SCM)等，使掃描探針顯微鏡在表面科學與奈米材料方面的研究有很大的貢獻。掃描探針顯微鏡是用來研究從微米到原子等級的表面分析工具，利用探針

來感測物體表面的幾何形貌與物理訊號的影像。而這些利用探針掃描樣品表面而得知材料特性的顯微技術，都統稱為掃描探針顯微術(SPM)。

第三章. 研究方法

3.1 低功率直流濺鍍系統

電漿的反應主要是在兩電極間施加足夠的高電壓，產生一高電場，使存在於反應器空間之帶電粒子加速並獲得動能，再由粒子和粒子間的碰撞而引起，在電漿中氣體分子、原子及電子無序的運動，使得彼此間產生彈性及非彈性碰撞，在碰撞的過程中，能量會發生互相轉移的現象，藉由能量的轉移，產生激發(Excitation)、離子化(Ionization)、弛緩(Relaxation)和再結合(Recombination)等反應；由激發態原子或分子產生的弛緩作用，使得電漿發出不同波長的光。

電漿直流濺鍍需在低真空度中(一般為真空中充氬氣，真空度約 10^{-3} Pa)及高電壓形成電漿，則正離子(Ar^+)飛向陰極轟擊陰極材料(稱之為靶材)表面而材料之原子或分子射出沉積在基板上且被鍍物基板為陽極。電漿濺鍍與熱蒸鍍法不同的是此非靠熱蒸發而是靠正離子的撞擊將原子或原子團一顆一顆的敲出靶面飛向基板而沉積為膜或粒子，其飛向基板之力比前者為大，故附著性比熱蒸鍍來的好。下圖為濺鍍機系統構造及示意圖(圖 3-1.1、3-1.2)。

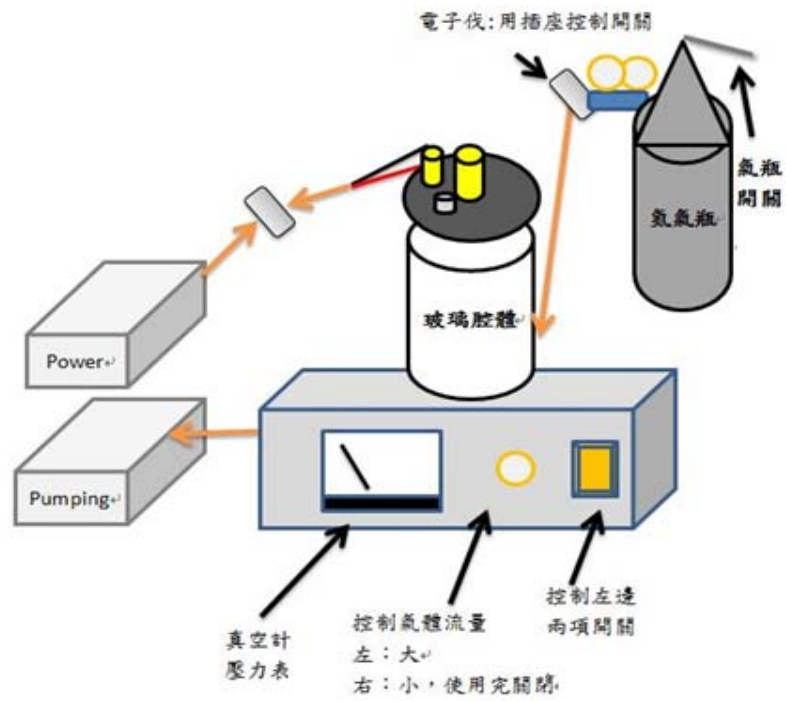


圖3-1.1 直流濺鍍系統架構圖

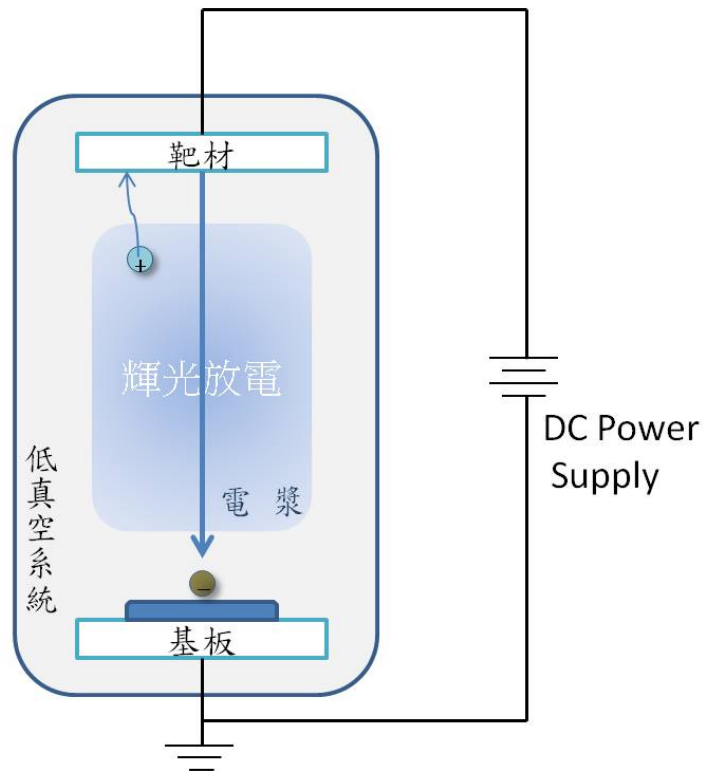


圖3-1.2 濺鍍示意圖

3.2 原子力顯微儀

掃描探針顯微技術(Scanning Probe Microscopy, SPM)係指具有「掃描機制與動作」及「微細探針機制」的顯微技術，如圖3-2.1；而原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)為掃描探針顯微技術的代表儀器，其在科學上的應用已非侷限於奈米尺度表面影像的量測，更廣為應用於探索奈米尺度下微觀的物性(光、力、電、磁)量測，對奈米科技有直接的助益。

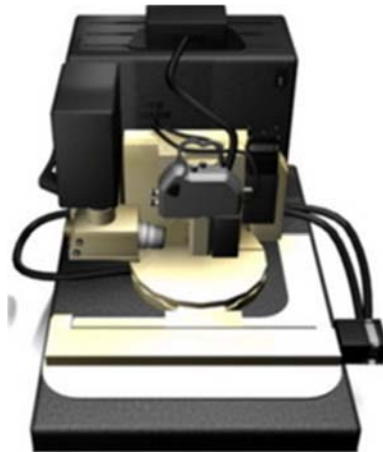


圖 3-2.1 AFM 示意圖

原子力顯微鏡AFM具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作，其主要結構可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、回饋電路及電腦控制系統五大部分，如圖3-2.2；距離控制的方式為光束偏折技術，光由二極體雷射產生出來後，聚焦在鍍有金屬薄膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限的光電二極體，在經過放大電路後轉成電壓號。垂直部份的兩個電壓訊號相減得到差分訊號，當電腦控制x、y軸驅動器掃描樣品時，探針會上下偏移，差分訊

號也跟著改變，因此，迴饋電路便控制z軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調訊號送入電腦裡，記錄成為x、y的函數，得到的結果便是AFM影像，且其探針一般由成份為Si或Si₃N₄懸臂樑及針尖所組成，針尖尖端直徑介於20至100nm之間。

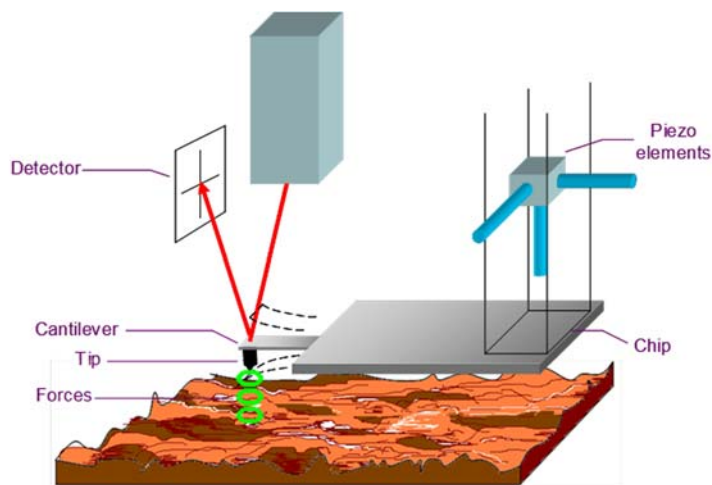


圖 3-2.2 AFM掃描示意圖

原子力顯微鏡AFM主要原理是藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑產生微位移，以測得表面結構形狀，其中最常用的距離控制方式為可偵測探針垂直偏折的光束偏折技術，如圖3-2.3。

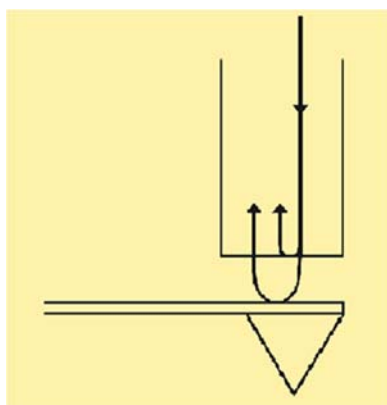


圖 3-2.3 光束偏折技術

原子力顯微鏡(AFM)是利用原子之間的凡得瓦力(Van Der Waals Force)作用來呈現樣品的表面特性。假設兩個原子中，一個是在懸臂(cantilever)的探針(tips)尖端，另一個則是在樣本的表面，兩者之間的作用力會隨距離的改變而有所變化，且當原子與原子很接近時，其中電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個合力表現為排斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，彼此電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個合力表現為吸引力的作用。如圖3-2.4。

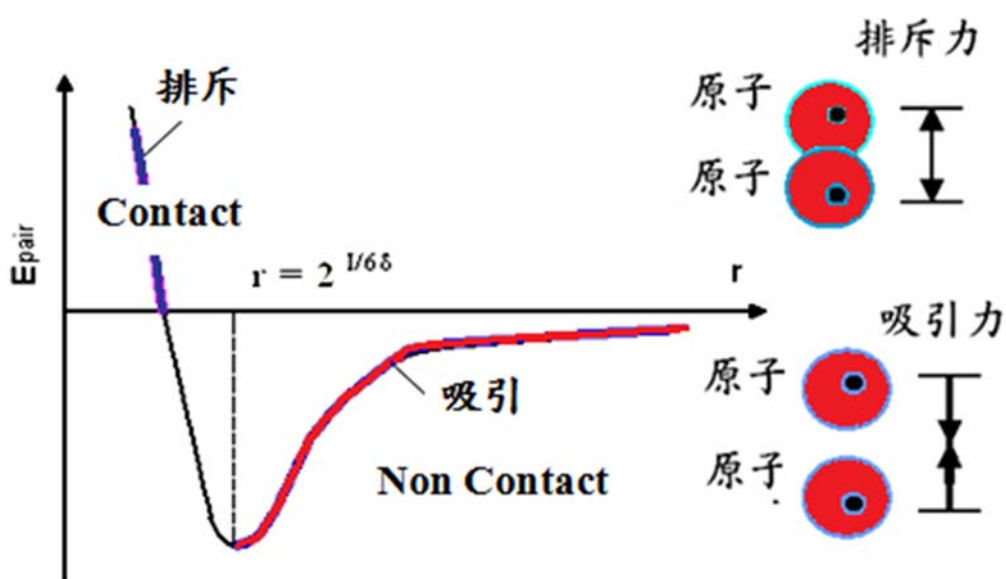


圖 3-2.4 原子與原子之間的交互作用力

因距離之差異而有所不同的 AFM 操作模式可大略分為以下三種：分成接觸(Contact mode)、輕敲式(Tapping mode)、非接觸式(Non-contact Mode)三種模式。

(1) 接觸式(Contact - mode)

原子力顯微鏡在接觸式操作下，利用原子間的排斥力而產生表面輪廓，這是最早被發展出來的操作模式，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM 較容易得到原子解析度，如圖3-2.5(a)。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} N(Newton)，較大的的作用力通常可得到較佳的解析度，但由於接觸面積極小，所以過大的作用力會損壞樣品表面，為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式 AFM 發展出來。

(2) 非接觸式(Non - contact Mode)

非接觸式是利用原子間的長距離吸引力(凡得瓦力)來運作。凡得瓦力對距離的變化非常小，因此必須使用調變技術來增強訊號對雜訊的比，如此便能得到等作用力圖像，這也就是樣品的高度影像，如圖3-2.5(b)。由於非接觸式不是直接接觸表面，所以所呈現的影像解析度較差，大約只能達 50nm [21-22]。

(3) 輕敲式(Tapping – Mode)

輕敲式則是將非接觸式加以改良，其原理係將探針與樣品距離加近，

然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像，如圖3-2.5(c)。

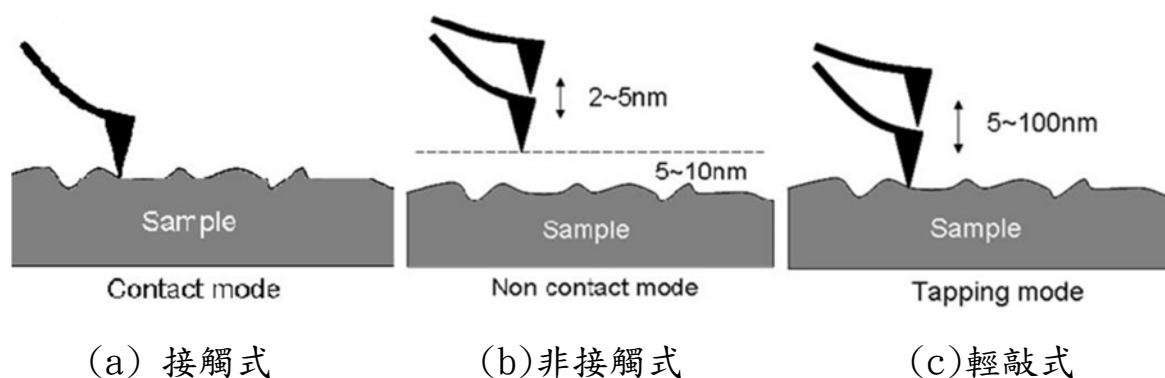


圖 3-2.5 三種不同掃描模式的示意圖

3.3 接觸電流顯微儀

導電性原子力顯微儀CAFM(conductive atomic force microscope)是結合原子力顯微儀、I-V檢測與奈米定位功能的特殊儀器，除了可利用探針與樣品間的凡得瓦爾力取得樣品表面結構外，在接觸式探針(contact tip)上所附加的檢訊放大器(sense amplifier)可施加任意的微小偏電壓於樣品上，然後透過探針與樣品接觸後所反應出之電流訊號，取得材料表面結構與電流之關係曲線，如圖3-3.1。

CAFM可準確量測非常小的電流訊號其解析範圍可1pA至1 μ A，適用於量測要求高解析、微電流與微電壓的奈米元件。其功能包含：可量測樣品表面結構、表面電流、量測I-V曲線等。

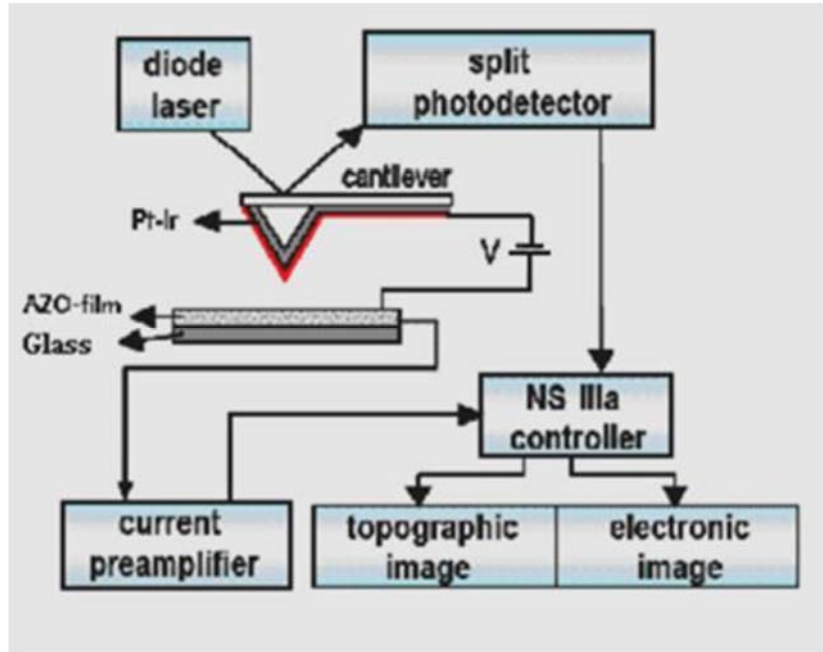


圖 3-3.1 CAFM 量測原理示意圖

3.4 掃描電位顯微儀

掃描表面電位顯微儀(Scanning Surface Potential Microscopy,SSPM) , 可以在原子或分子尺度下觀察材料表面的功函數，為了在AFM機台上運用須另擴展電子模組，其架構圖如圖3-4.1

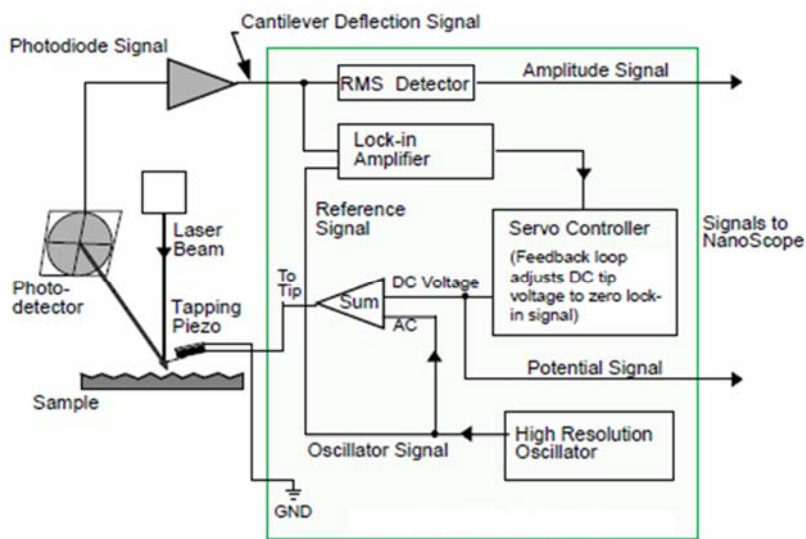
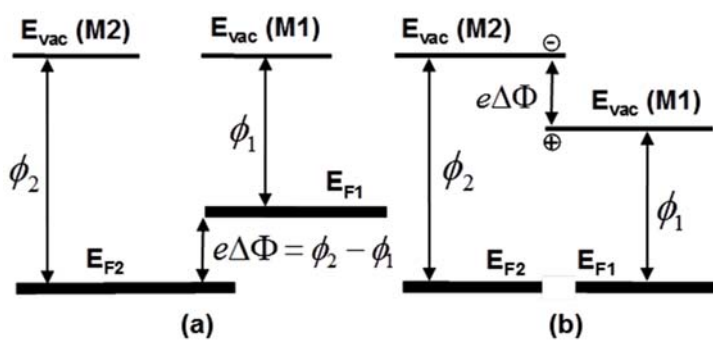


圖 3-4.1 SSPM 儀器架構圖

首先必須討論兩金屬平面在極為接近時的能階變化情況。圖 3-4.2(a) 為平衡前兩金屬平面各自獨立之能階圖，圖中 E_F 為費米能階， E_{Vac} 為導電帶最低能量，而 Φ_1 與 Φ_2 則分別代表此兩金屬 M_1 及 M_2 之功函數。起初電子會由低功函數金屬 M_1 流向高功函數金屬 M_2 直到如圖 3-4.2(b) 所示 $E_{F1}=E_{F2}$ 的平衡狀態。此時 $\Delta\Phi = (\phi_2 - \phi_1)/e$ 兩金屬間將具一電位差 [23]。



(a) 兩金屬未接近時 (b) 兩金屬接近時

圖 3-4.2 未加偏壓時，導電探針與樣品間能階的自然變化情況

(M_1 為導電探針， M_2 為樣品)

實驗中之導電探針以及樣品薄膜表面，如圖 3-4.1 (a) 所示。可分別視為上述原理中的金屬 M_2 與 M_1 ，則探針與薄膜表面間將有以下型式之電力作用存在 [23]：

$$F = \frac{1}{2} (\Delta\Phi)^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad \Delta\Phi = (\Phi_{tip} - \Phi_{sample})/e$$

C 為導電探針及樣品薄膜表面之電容值， z 為探針及樣品薄膜表面之距離。因此如果可量測到 $\Delta\phi$ 之大小，即可間接得知樣品表面區域功

函數。圖五. 為量測機制簡圖，其方法是利用AFM 控制軟體中 LiftMode 的功能，在掃描樣品薄膜表面結構影像後（圖 5 之 1st 路徑），將探針提升約數到數十奈米的高度沿原路徑進行回程掃描（圖 5 之 2nd 路徑），並關掉 z 軸回饋，在此同時於探針施加一直流與交流雙重電壓，形式如下：

$$V = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$$

其中， V_{DC} 為可調變之DC電壓、 $V_{AC} \sin(\omega t)$ 則為頻率 ω 之AC電壓，通常選擇探針之共振頻率。如此，探針與樣品薄膜表面間之電力作用可表示為：

$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \{ \Delta\Phi + [V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)] \}^2$$

經由數學運算可將上式拆解為三項：

$$F_{DC} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left\{ (\Delta\Phi + V_{DC})^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right\}$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta\Phi + V_{DC}) V_{AC} \sin(\omega t)$$

$$F_{2\omega} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos(2\omega t)$$

由於 F_{ω} 與 $F_{2\omega}$ 的存在，探針將產生來回振盪的現象，倘若所外加之直流電壓 $V_{DC} = -\Delta\phi$ 的狀態， F_{ω} 的項次將會消失，探針之振動頻率將僅存在 ω 的大小。因此在回程掃描的過程中，只要控制 V_{DC} 值以維持探針頻率 ω 的力分量為零，則DC電壓訊號的改變，即代表 $\Delta\phi$ 之變化。量得樣品表面功函數後，即可藉此推算出其樣品表面能隙之變化情形。

奈米金銀複合顆粒表面能隙的變化將直接影響PLED元件的發光波長，表面能隙變化愈劇烈，將降低元件於特定波長之發光效益，可作為未來製程改善之參考。

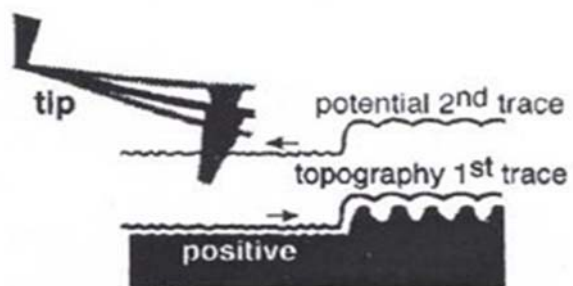


圖 3-4.3 「Liftmode」掃描路徑示意圖

3.5 實驗流程

本研究主要分為四個步驟：首先濺鍍完金銀奈米複合顆粒後必須以吸收光譜儀確認吸收光譜是否在紅綠藍(RGB)三原色的吸收波長如果沒有必須重覆濺鍍與吸收光譜量測這個步驟，當吸收光譜確認後，利用AFM 量測奈米金銀複合顆粒氧化銻錫基板(Au-Ag/ITO/PET)金銀複合顆粒之粒子的尺寸及表面形貌情形，再利用 CAFM 量測比較濺鍍前後表面接觸電流分布影像之差異性，最後，再以 SSPM 量測濺鍍前後表面功函數分部影像差異。以下為研究的實驗流程圖，如圖4-1.1。

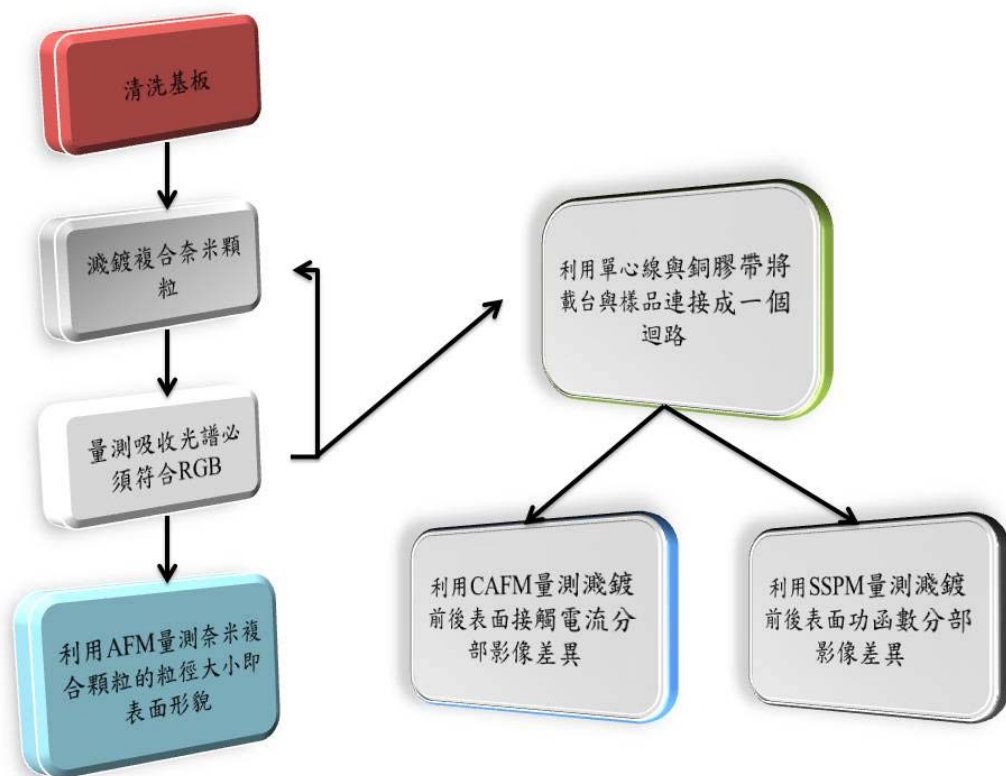


圖 3-5.1 實驗流程圖

3.6 實驗方法

3.6.1 清洗方法

本實驗所用之樣品進行實驗量測前，需先經過適當的清洗步驟，避免樣品表面微塵粒影響量測結果。樣品清洗的流程如圖4-2-1所示。

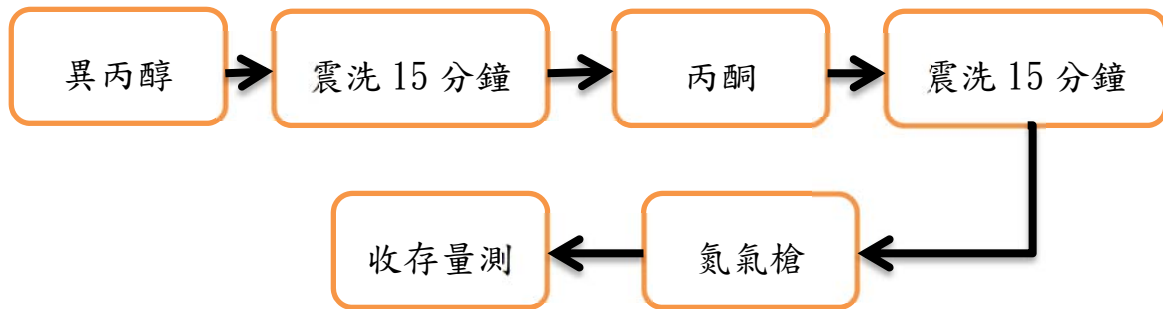


圖 3-6.1 清洗流程圖

1. 將樣品整齊擺置於清洗乾淨且裝有異丙醇之燒杯。
2. 將燒杯置於鐵槽內，並用超音波清洗機震洗 15~ 20 分鐘。
3. 再將放入裝有丙酮之燒杯
4. 將燒杯置於鐵槽內，並用超音波清洗機震洗 15~ 20 分鐘。
5. 震洗完畢後，從燒杯中拿出再用氮氣將基板吹乾。
6. 收置存放，等待量測。

3.6.2 濺鍍金銀奈米複合顆粒

使用低功率直流濺鍍系統(DC suppter)來濺鍍奈米金銀複合顆粒，本實驗在此採先鍍金在鍍銀的順序，實驗一開始先將低功率直流濺鍍系統

的腔體用抽氣幫浦抽氣使腔體內氣壓達到 10^{-3} mbar 再通入濺鍍氣體氬氣 (Ar)，接著開啟 power 開始濺鍍，重複此動作濺鍍完全奈米顆粒後再濺鍍銀奈米顆粒，都完成後即完成濺鍍此步驟(以下圖 4-2.2 為濺鍍腔體之示意圖)。

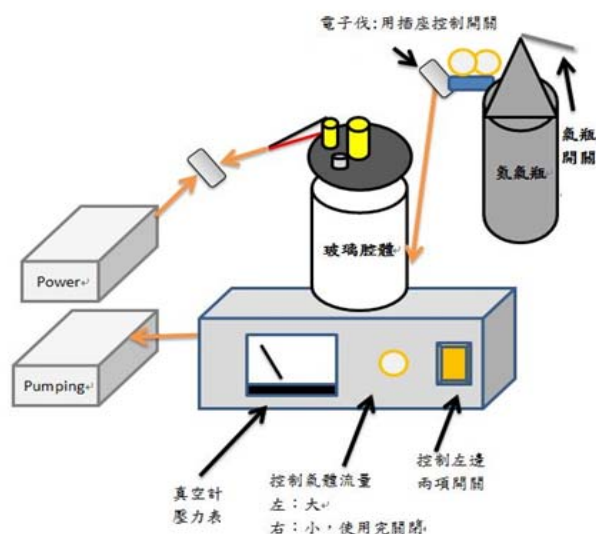


圖 3-6.2 低功率直流濺鍍系統示意圖

濺鍍完複合顆粒的氧化銻錫基板用吸收光譜儀來量測其吸收光譜藉此步驟來確認濺鍍功率秒數所產生的複合顆粒之吸收光譜是否為實驗所需，吸收光譜如果落在三原色(RGB)的波長上那就完成此步驟，如果不符合預期，則重複上述步驟，到符合預期。

3.6.3 AFM 量測流程

本實驗採用 AFM 中輕敲式(tapping mode)的操作模式來量測表面表面錯位缺陷的尺寸及分布情形，掃描的範圍設定在 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 及 $1 \mu\text{m}$

$\times 1 \mu\text{m}$ ，在此範圍下掃描出的表面形貌圖可以做為我們判斷樣品表面的依據。AFM 量測流程如圖 4-2.3。



圖 3-6.3 AFM 量測流程圖

1. 選擇量測 AFM 之探針，將之裝在 AFM 之 HOLDER 上。
2. 將濺鍍完成之樣品放置在載台上並且固定。
3. 開啟 AFM 所連接 PC 之程式，下針並對焦。
4. 利用 PC 螢幕找尋樣品上乾淨且合適之處進行掃描。
5. 掃描完畢後，存取並進行 2D 與 3D 之表面分析。

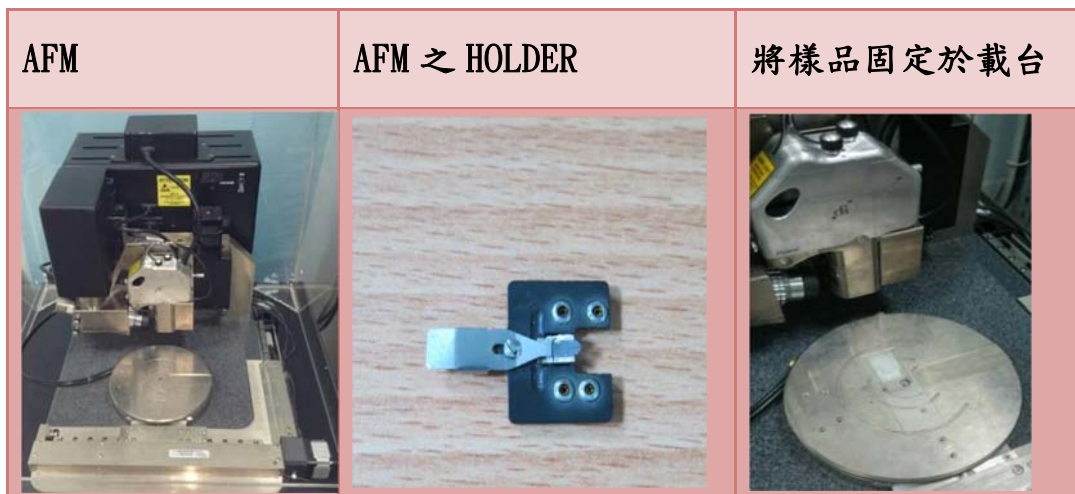


圖 3-6.4 AFM 量測儀器示意圖

3.6.4 CAFM 量測流程

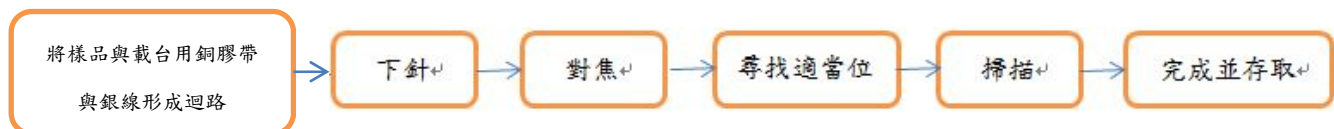


圖 3-6.5 CAFM 量測流程圖

1. 選擇量測CAFAM之探針，將之裝在CAFAM之HOLDER上。
2. 將濺鍍完成之樣品利用銅膠帶與單心線和載台連接成一迴路。
3. 開啟CAFAM所連接PC之程式，下針並對焦。
4. 因樣品為不良導體，掃描時盡可能靠近銅膠帶，才會使量測結果較明顯，所以需利用PC螢幕找尋樣品上靠近銅膠帶處進行掃描。
5. 掃描時，同時進行進行表面電流分布與電點的 I-V 曲線分析。
6. 完成後比較有無濺鍍之表面接觸電流差異

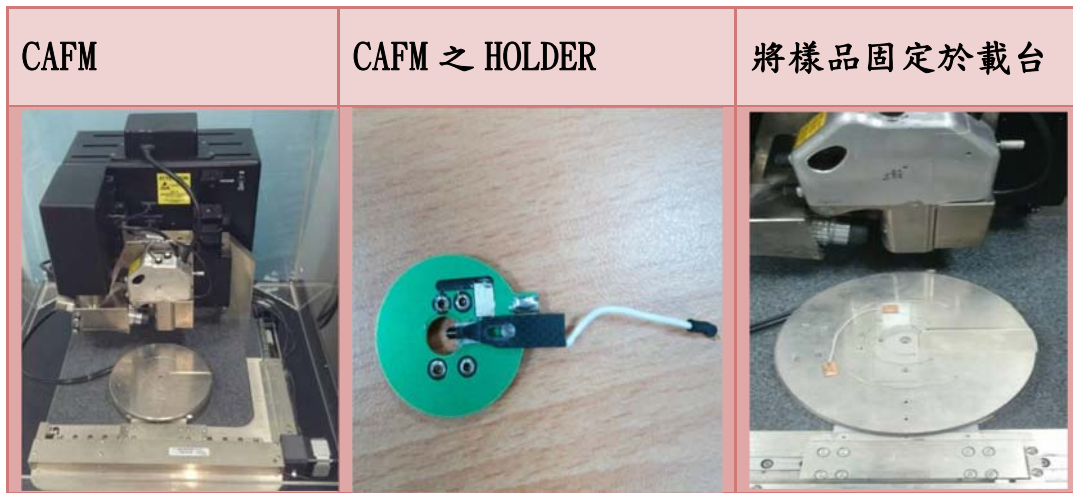


圖 3-6.6 CAFM 量測儀器示意圖

3.6.5 SSPM 量測流程

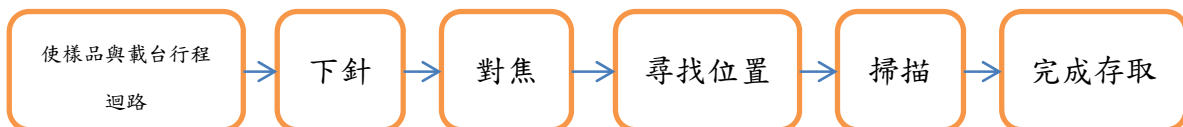


圖 3-6.7 SSPM 量測流程圖

1. 選擇量測CAFAM之探針，將之裝在AFM之HOLDER上。
2. 將濺鍍完成之樣品利用銅膠帶與單心線和載台連接成一迴路，以利於將樣品上的靜電導致地面。

3. 開啟SSPM所連接PC之程式，下針並對焦。
4. 掃描時盡可能靠近銅膠帶，才會使量測結果較明顯，所以利用PC螢幕找尋樣品上靠近銅膠帶處進行掃描。
5. 掃描完畢後，存取並對於表面公函數進行分析。

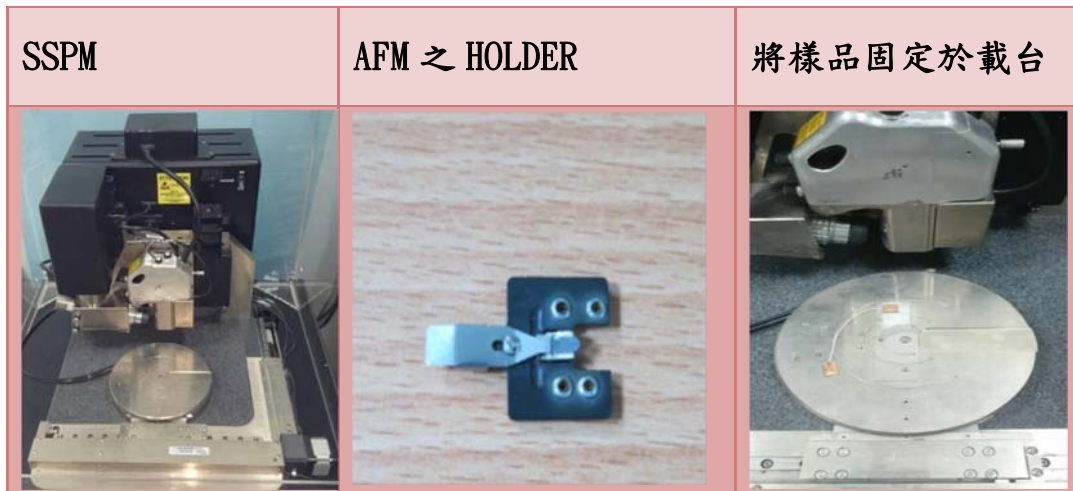


圖 3-6.8 SSPM 量測儀器示意圖

第四章. 實驗結果與探討

4.1 吸收光譜儀量測結果與分析

使用吸收光譜分析：由於金銀複合奈米顆粒的表面電漿共振現象與粒子的大小(尺寸效應)、分布密度有關，而且表面電漿效應會影響吸收光譜，所以經由量測吸收光譜的變化可以了解當直流濺鍍系統在何種參數或功率時金銀複合奈米粒子是否達到實驗的預期。在此實驗想要的共振波長在於三原色波段，再經由多次濺鍍及透過奈米金屬粒子特性在顆粒越大下會有光譜紅移的效果，發現在濺鍍金功率 5.6W 時間 15 秒及銀功率 19.6W 時間 15 秒可以得到我們所需的三原色共振波段。此參數的濺鍍使金銀複合奈米顆粒的吸收波段落再 450nm~650nm 附近，剛好是三原色藍、綠、紅光波段，(如圖 4-1.1)。

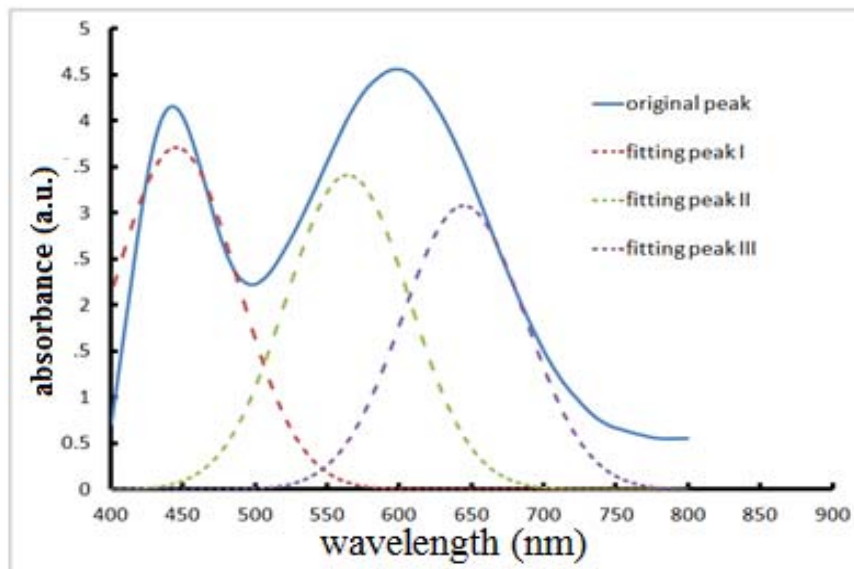


圖 4-1.1 奈米金銀複合顆粒之吸收波段圖

4.2 AFM 量測結果與分析

圖 4-2.1 與圖 4-2. 從二維分析可看出當濺鍍上金銀奈米複合顆粒後整體的樣品表面起伏有減少，在此分析的原因為當濺鍍上奈米複合顆粒後把原本氧化銻錫表面上的缺陷空洞填補導致原本的低窪處被奈米金銀複合顆粒所填補造成整體起伏下降，樣品表面的起伏下降對於 PLED 之旋轉塗布會有助益

從 AFM 分析軟體得知，未濺鍍奈米金銀複合顆粒的樣品表面粗糙度為 2.89 nm 當濺鍍上複合顆粒後樣品表面粗糙度上升至 3.81 nm，在此推估原因是因為在功率 19.6 W 下的單銀顆粒的平均粒徑大小 16.634 nm(圖 4-2.5&4-2.6) 而在功率 5.6 W 下的單金顆粒的平均粒徑大小為 15.565 nm(圖 4-2.7&4-2.8)，當金銀奈米複合顆粒先後濺鍍於氧化銻錫基板上時因為奈米金銀複合顆粒之粒徑大於氧化銻錫之平均粗糙度導致濺鍍後整體粗糙度上升至 3.81 nm。

從另一方面也可以得知，當粒徑大小為 16.634 nm 之銀顆粒加上粒徑大小 15.565 nm 之金顆粒複合再一起這時候的金屬奈米顆粒透過尺寸效應還有復合的效果可以得到原本單一金屬奈米顆粒所得不到的多波峰光譜的效果，這樣的成果是在低功率濺鍍使金屬還沒形成薄膜才能觀察到的跟一般濺鍍所使用的高功率所見之成果完全不相同。

4-2.1 PET 基板-二維

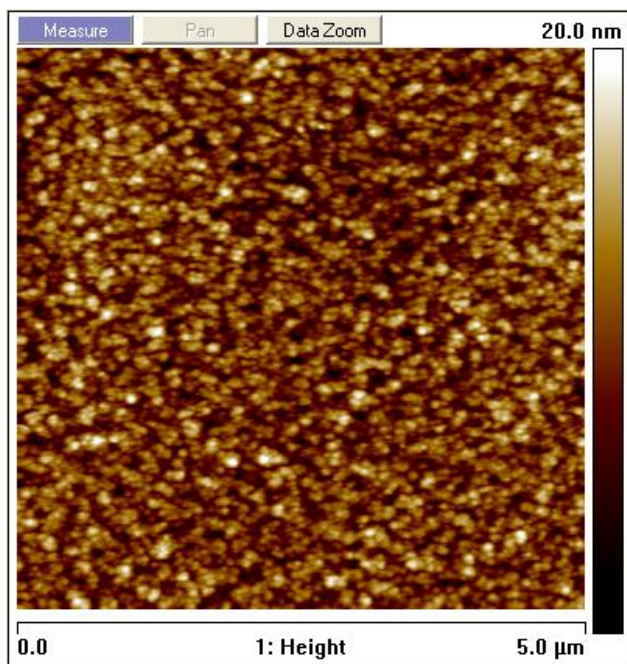


圖 4-2.1 未濺鍍金銀複合奈米顆粒之 PET 2D 圖

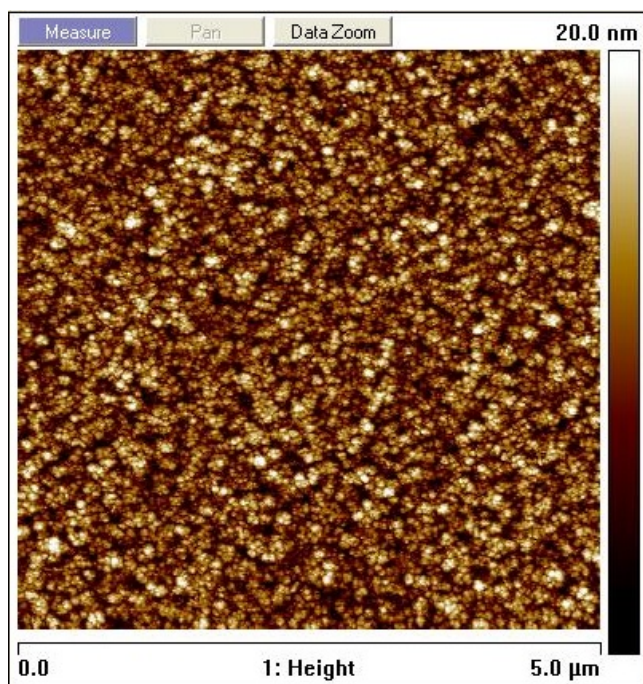


圖 4-2.2 濺鍍金銀複合奈米顆粒之 PET 2D 圖

4.2.2 PET 基板-三維

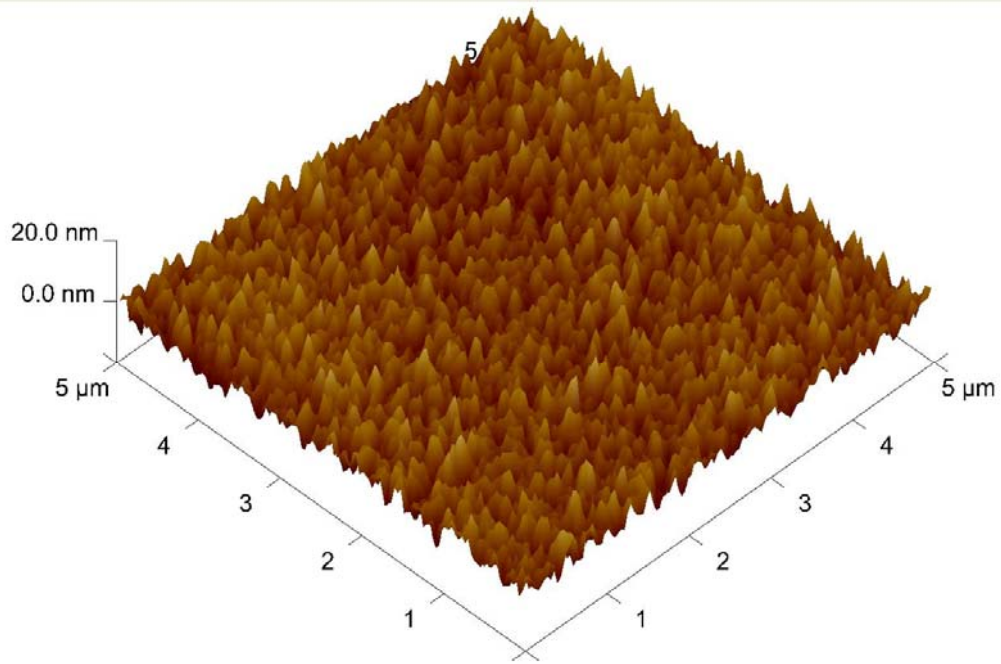


圖 4-2.3 未濺鍍金銀複合奈米顆粒之 PET 3D 圖

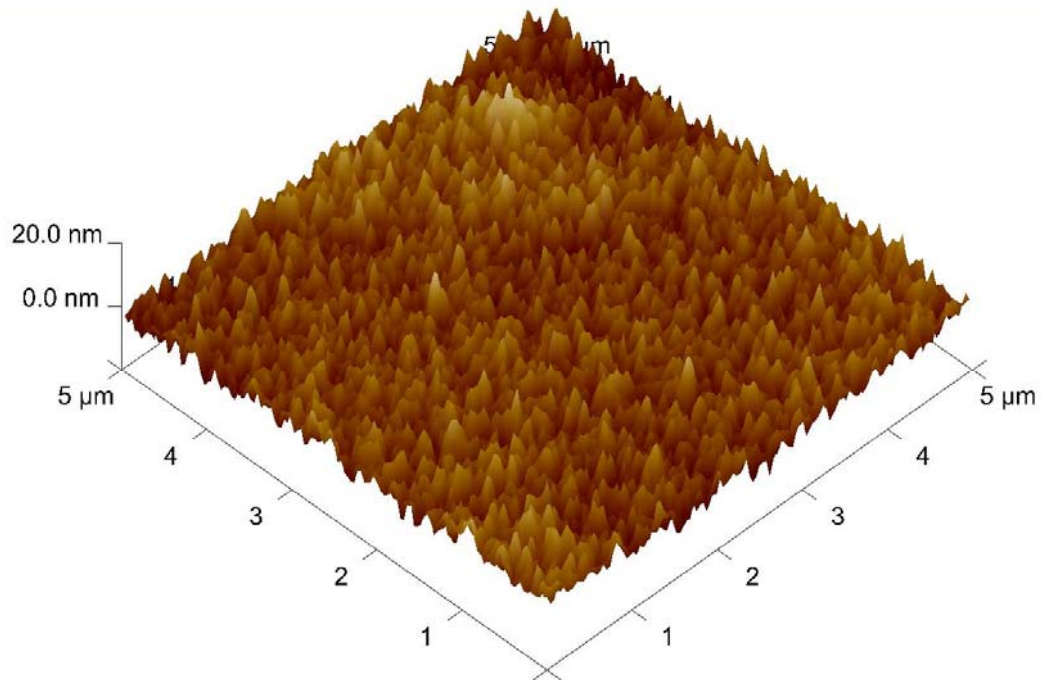


圖 4-2.4 濺鍍金銀複合奈米顆粒之 PET 3D 圖

4.2.3 單銀顆粒

圖 4-2.5 為濺鍍功率(280V 70mA)19.6W 15 秒之單銀顆粒

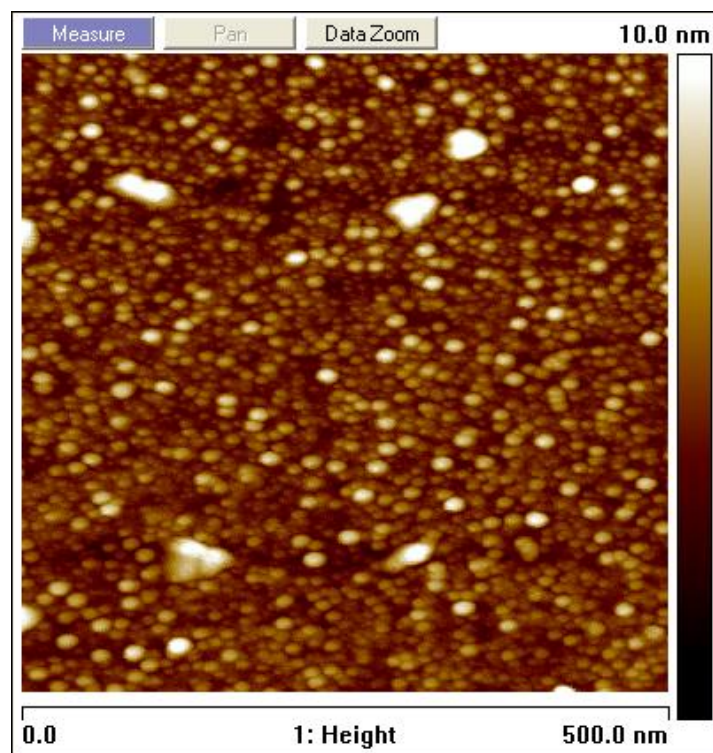


圖 4-2.5 單銀顆粒

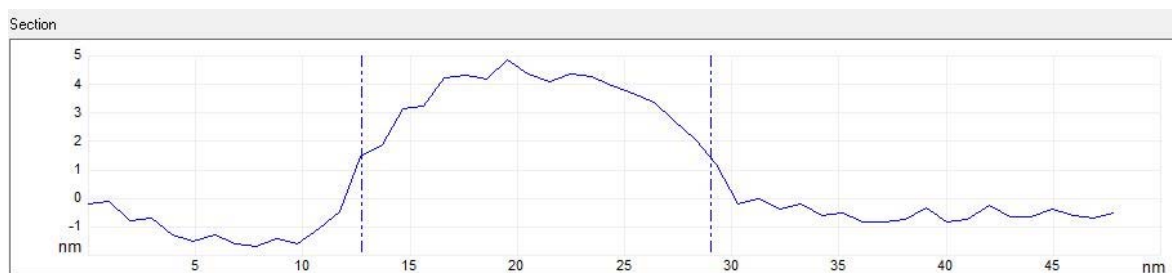


圖 4-2.6 單銀粒徑(16.634 nm)

4.2.4 單金顆粒

圖 4-2.6 為濺鍍功率(280V 20mA)5.6W 15 秒之單金顆粒

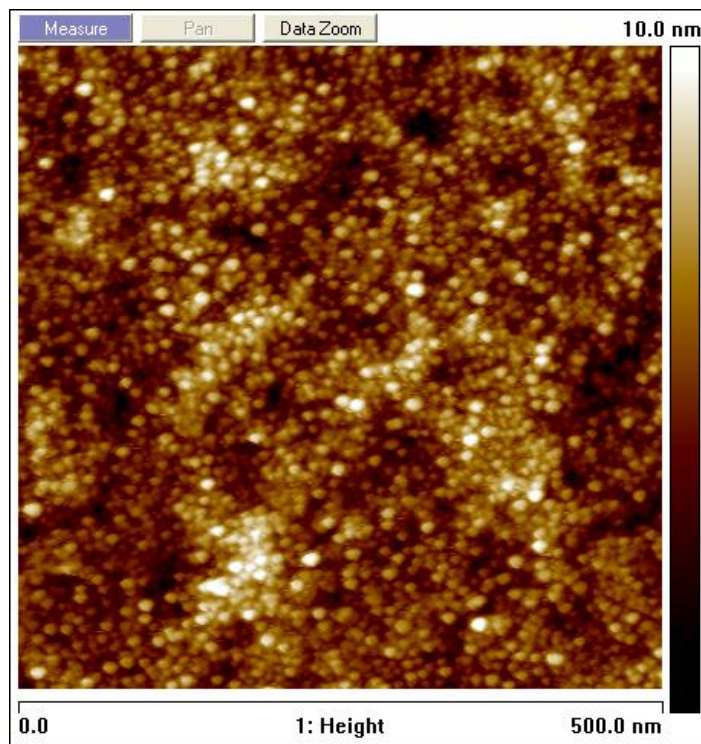


圖 4-2.7 單金顆粒

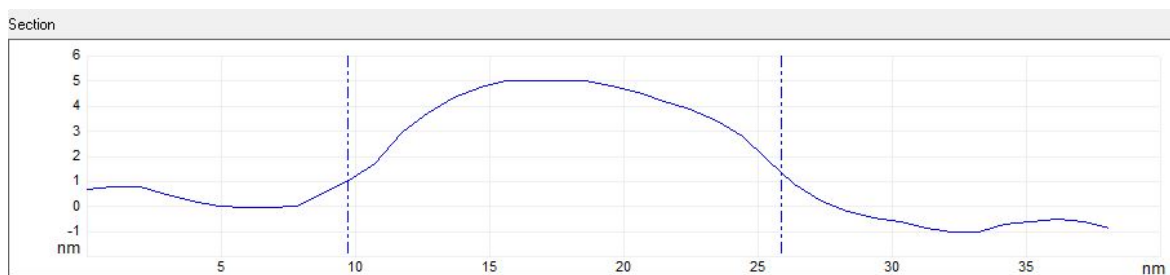


圖 4-2.8 單金粒徑(15.565 nm)

4.3 X 射線光電子能譜儀(XPS)與 CAFM 量測結果與分析

由參考文獻得知[1-3], XPS 光譜分析 ITO 上面的氧束縛能及濺鍍複合顆粒之 ITO 上面的氧束縛能, 可以擬合出三個高斯曲線, 分別為 O_I 、 O_{II} 、 O_{III} , 低結合能 (O_I) 定義於 527.7 ± 0.13 eV, 主要由氧化銦中的氧鍵結所貢獻; 高結合能 (O_{III}) 的部分則位於 530.0 ± 0.14 eV, 是屬於樣品表面上所吸附之 H_2O 或 O_2 鍵結; 中結合能 (O_{II}) 的峰值為 528.9 ± 0.11 eV 與氧化銦結構內氧空缺區域的 O^{2-} 離子有關, 其組成數量的多少即表示氧空缺的濃度變化, 也與氧化銦錫(ITO)的導電性息息相關。

再來我們從量化後的表面接觸電流分析(圖 4-3.5)發現, 在 0~5 nA 為非導電區, 在圖表可以看出在濺鍍完全金銀複合顆粒在分導電區已經由 2.4%降為 0.39% 其餘區域的表面接觸電流分布也都有顯著提升表示表面導電性也提升。

從圖 4-3.1 與圖 4-3.2 上述兩段結合並且分析發現, XPS 所量測出的氧缺(O_{II})的密度在濺鍍前後並無太大差異, 所以在此推估 CAFM 所量測出的表面接觸電流上的提升(圖 4-3.3 與圖 4-3.4 分析得知), 應該不是來自氧缺(O_{II})密度的提升而是濺鍍上金銀奈米複合顆粒後因為其金屬粒子的導電特性而使得樣品在濺鍍完全金銀奈米複合顆粒後, 得到表面接觸電流的提升。

4-3.1 單純 ITO/PET 基板之氧-束縛能量密度圖

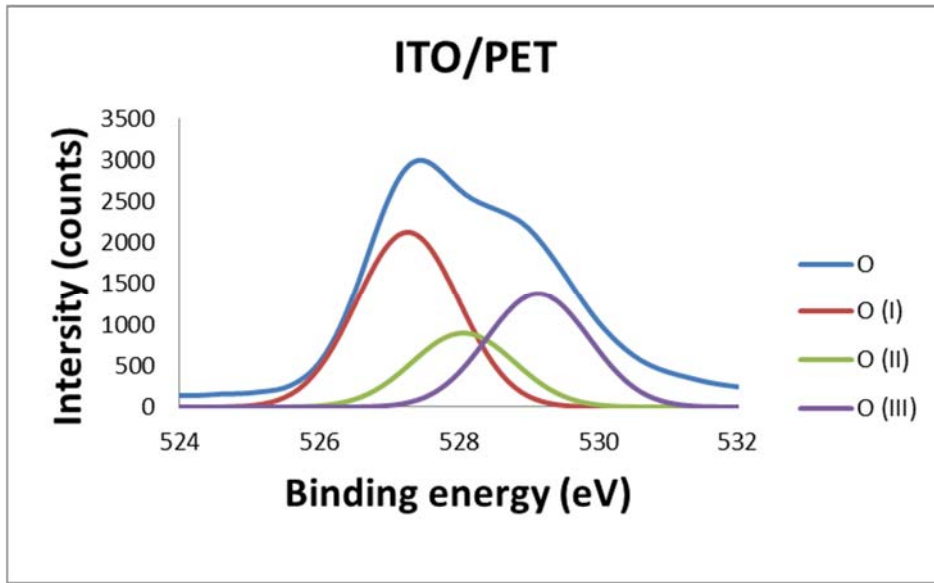


圖 4-3.1 單純 ITO/PET 基板之氧-束縛能量密度圖

4-3.2 Ag-Au/ITO/PET 之氧-束縛能量密度圖

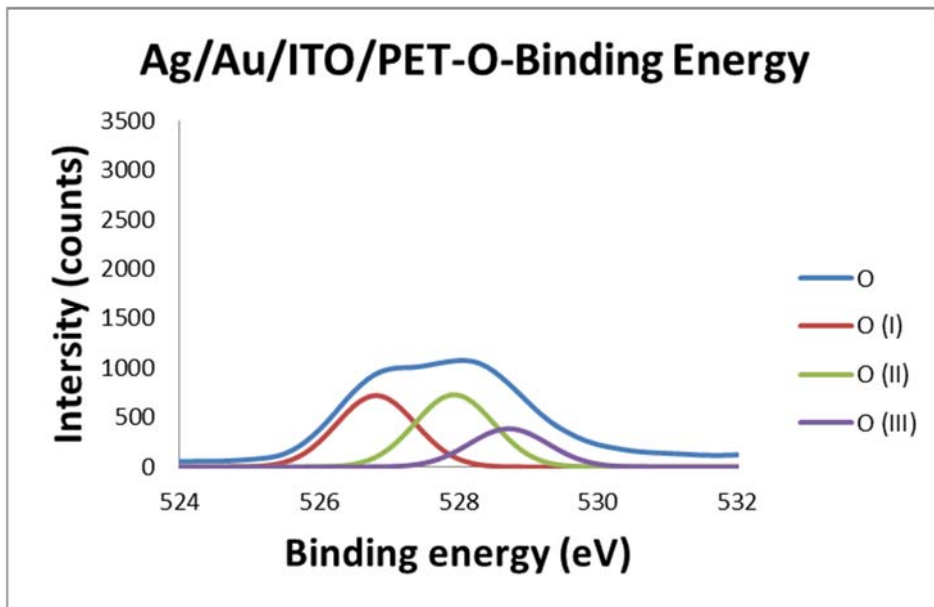


圖 4-3.2 Ag-Au/ITO/PET 之氧-束縛能量密度圖

	銦(In)	錫(Sn)	金(Au)	銀(Ag)	氧(O)
--	-------	-------	-------	-------	------

Ag-Au/ITO/PET	14.15 %	1.7 %	7.17 %	9.63 %	31.85 %
ITO/PET	22.14 %	2.36 %	0 %	0 %	43.56 %

圖 4-3.3 表面原子百分比濃度的差異圖

4-3.3 CAFM 量測結果

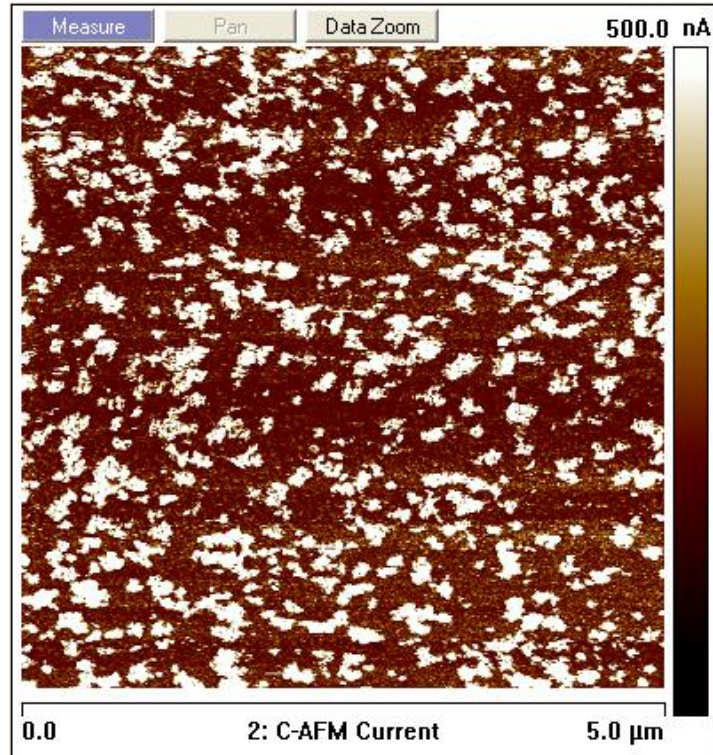


圖 4-3.3 未濺鍍複合顆粒之表面接觸電流分布圖

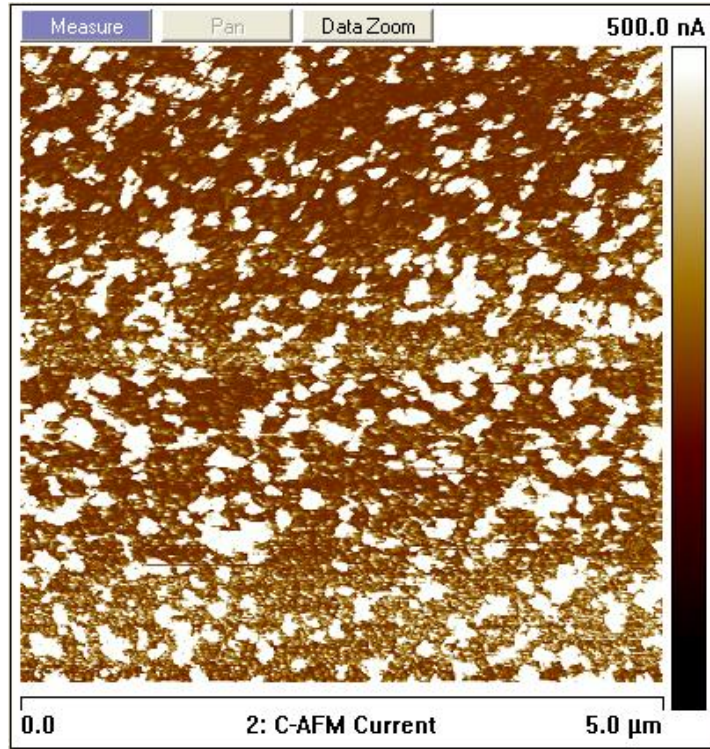


圖 4-3.4 濺鍍複合顆粒之表面接觸電流分布圖

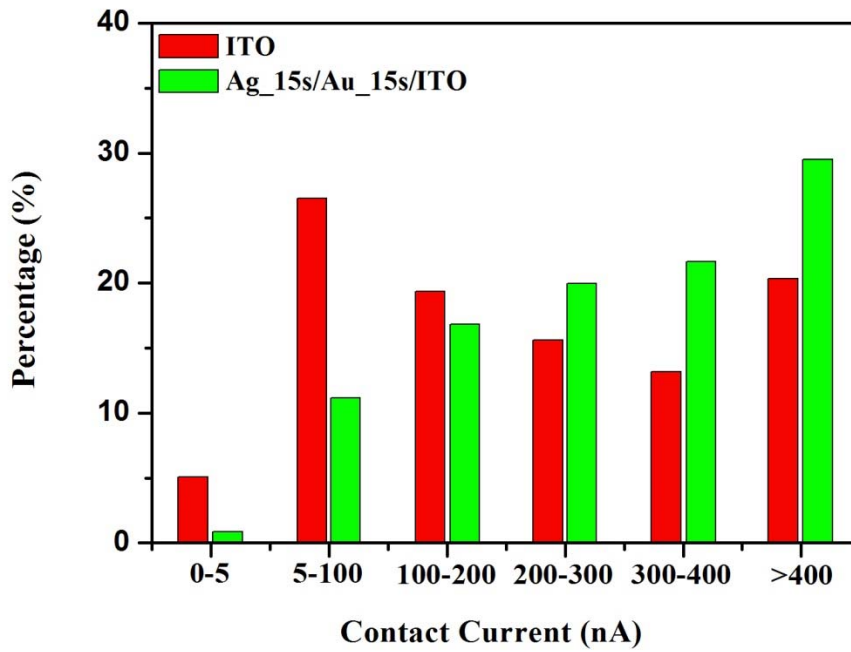


圖 4-3.5 表面接觸電流量化圖

4.4 SSPM 量測結果與分析

經過分析計算(圖 4-3.3)，未濺鍍奈米金銀複合顆粒之表面功函數為 4.89eV，濺鍍奈米金銀複合顆粒之表面功函數則略為下降至 4.74eV。銀的功函數是低於氧化銦錫(ITO)的 4.2eV，氧化銀則是高於 ITO 的 5.2eV，金是大概 5eV，從圖 5-4.3 來看濺鍍上奈米金銀複合顆粒平均表面功函數是下降的，所以從這點及 XPS 圖 5-3.3 兩點來綜合分析推測濺鍍上去的金銀粒子，因為整體平均功函數是下降，所以奈米銀顆粒在濺鍍上後氧化的量應是不多，加上金奈米顆粒的活性低沒有把氧化金列入考慮，再從圖 5-3.3 成分分析銀佔整體比例比金多了 2.46%，所以推估銀奈米粒子比金奈米粒子佔總體樣品比例多是使濺鍍奈米金銀複合顆粒 ITO 之平均表面功函數低於未濺鍍奈米金銀複合顆粒 ITO 的主因。

再比較圖 4-4.1 與圖 4-4.2，看出濺鍍上奈米複合顆粒後整個表面的功函數的震盪沒有純 ITO 來的大，在前面有探討過，奈米金銀複合顆粒表面能隙的變化將直接影響 PLED 元件的發光效益，表面能隙變化愈劇烈，將降低元件於特定波長之發光效益，反之當表面變化越趨於平緩，PLED 原件發光的效益應會更加穩定。

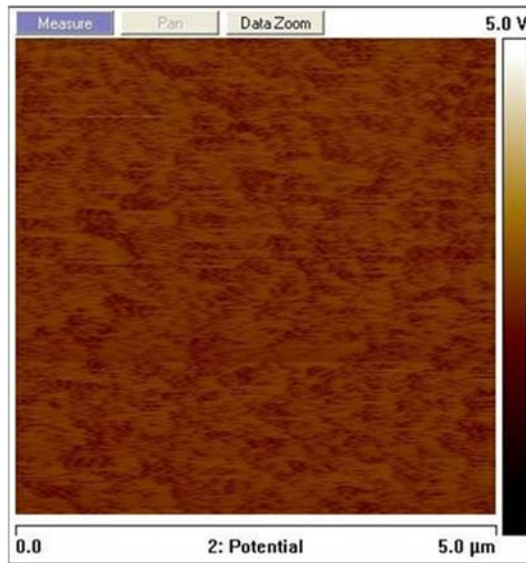


圖 4-4.1 未濺鍍複合顆粒之樣品表面功函數圖

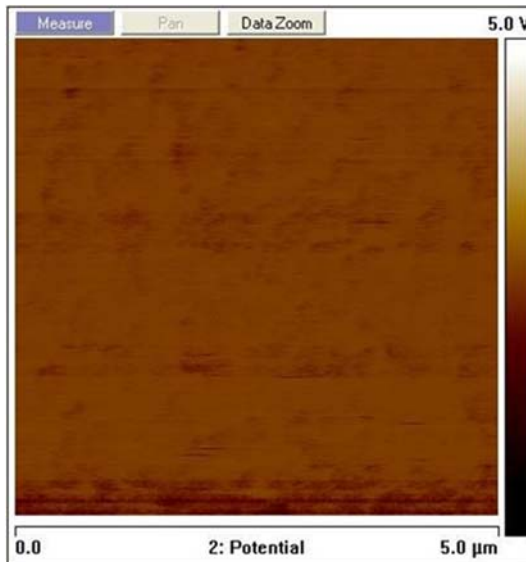


圖 4-4.2 濺鍍複合顆粒之樣品表面功函數圖

	ITO	Ag-Au CNPs/ITO
Mean work functions (eV)	4.89	4.74

圖 4-4.3 量化之表面功函數比較圖

第五章. 整合結論與展望

從章節 4.1 及 4.2 的吸收光譜及表面形貌分析來看，此複合金銀奈米顆粒對於往後 PLED 製成方面在表面電漿效應這區域，不僅在吸收光譜符合三原色(RGB)使表面電漿能達到共振所需，又因為濺鍍時間極短使金銀顆粒在 ITO 上不是為薄膜而是奈米粒子，薄膜會有阻礙表面電漿共振效應的風險使 PLED 在發光效益上不但沒有達到增益這效果反而有阻礙發光之疑，但本實驗所濺鍍出的奈米金銀複合顆粒並未形成薄膜而是以粒子方式呈現，這樣更能凸顯這個實驗所需的小範圍增益侷域性表面電漿共振效應，也是符合一開始實驗設計所預期。

再從章節 4.3 及 4.4 在表面接觸電流及表面功函數方面整合分析，濺鍍上金銀奈米複合顆粒後的樣品在表面接觸電流量化分析(圖 4-3.5)上明顯可看出在非導電區(0~5 nA)由 2.4%降為 0.39%且在導電區方面也都有顯著的提升，還有在表面功函數之分析圖 4-4.1 及 4-4.2 還有 4-4.3 分析指出在濺鍍上奈米金銀複合顆粒後 ITO 樣品之功函數平整度及表面功函數都有下降這樣提供了製作成 PLED 元件時，當電子與電洞結合時不會因為濺鍍的粒子使能階變大而產生更大的電子電洞結合障礙去阻礙發光的增益。

上面吸收光譜、AFM、CAFM 及 SSPM 還有 XPS 相互映證的結果都有符合一開始實驗的預期，金銀複合奈米顆粒能使吸收波段達到三原色

的要求，表面導電性也有顯著增加，功函數的表面變化也趨於平緩，以上因素都有助於 PLED 發光之效再將其應用於 PLED 製程，透過金銀奈米複合顆粒的表面電漿共振效應，研發出成本低且高效能、高亮度的可撓式全彩 PLED 元件。

參考文獻

1. Fan JCC, Goodenough JB (1977) .J Appl Phys 48:3524
2. JS KIM, Cacialli F, Friend RH (2003). Thin Solid Films 445:358
3. JH Wi, Woo JC, Kim CI (2011). Thin Solid Films 519:6824
4. S.-H Chen*, C.-Y. Chen, C.-F. Yu, P.-C. Kao, and C.-F. Lin(2015).
Plasmonics 10: 925
5. S.-H Chen*, C.-T. Yen , C.-F. Yu, P.-C. Kao, and C.-F. Lin(2015).
Plasmonics 10:257
6. 李侑儒 (2013). 碩士論文
7. 葉權太 (2014). 碩士論文
8. Willets KA, Van Duyne RP (2007). Annu Rev Phys Chem 58:267
9. F Chen, Johnston RL (2009) .Plasmonics 4:147
10. J. H. Burroughes ,D. D. C. Bradley ,A. R. Brown ,R. N. Marks ,R. H. Friend ,P. L. Burn , A.B. Holmes(1990)Nature 347:539
11. U. Fano ,J.(1941) Opt. Soc. Am. 31:213
12. A. V. Zayats ,I. I. Smolyaninov ,A. A. Maradudin(2005), Phys. Reports
408:131
13. R. W. Wood(1902) ,Phylos. Mag. 4:396
14. 陳思翰(2003) , 科儀新知 23 :22

15. D. D. C. Bradley(1993) Synth. Met 54:401
16. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, M. Angelopoulos(1996) Synth. Met. 80:111
17. J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos(1997)Synth. Met. 85:1197
- 18 D.C.Worledgea ,D.W.Abraham (2003)Appl.Phys.Lett.,82:4522
19. R. Albrecht, P. Gritter, D. Horne, andD. Rugar,J(1991) Appl. Phys 69:668.
20. 曾賢德,果尚志(2003)物理雙月刊 25: 632