

國立中正大學

物理研究所

碩士論文

以奈米球微影術製造鎳鐵陣列之特性研究



研究生：徐昭業

指導教授：戴明鳳 博士

中華民國九十二年六月

摘要

在過去幾年中，磁記錄媒體已有顯著的發展。為了提升磁記錄密度，磁晶顆粒的尺寸必須縮小，然而隨著尺寸的縮小，磁性物質受到熱效應的影響而產生超順磁效應。為了克服隨著尺寸縮小而產生的超順磁效應，而有另一種磁記錄方式為“鑄形化磁記錄媒體”，其方式是利用微影術將磁性物質陣列式且週期性的分開排列，利用這種方式可以有效的提升磁記錄密度且避免尺寸過小所產生的超順磁效應。在此實驗中，我們利用奈米球微影術去製造鎳鐵的磁性陣列，奈米球微影術的特色是經濟、簡單且高產量的一種製成技術。我們利用不同大小的聚苯乙烯奈米球作為遮罩，其直徑為：650 nm、560 nm、440 nm、350 nm 及 280 nm 去製造出形狀為三角形的鎳鐵陣列，其尺寸為 170 90 nm，其厚度範圍為 10 50 nm。我們利用柯爾磁光儀和磁力顯微鏡去分析其磁性行為，發現其飽和磁化量隨著尺寸大小及厚度而改變，主要是受到磁性陣列的形狀及尺寸的影響。

Abstract

During the past few decades, the density of magnetic storage has been improved considerably. To increase the storage capacity, it is necessary to reduce the size of magnetic grains. However, as the domain size decreases, their thermal stability will also decrease, which results in the loss of magnetization. To overcome the limit imposed by such superparamagnetic behavior, lots of recent research attentions have been focused on the patterned magnetic media. To maximize the storage density, it is preferable to create periodical magnetic patterns, in which single-domain magnetic dots are well-separated from each other. In this experiment, we have utilized nanosphere lithography to create large-area well-ordered two dimension arrays of permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) nanoparticles. Nanosphere lithography is an inexpensive, simple, parallel, and high throughput fabrication technique. We have employed monodisperse polystyrene beads with diameter of 650, 560, 440, 350, 280 nm to fabricate triangle-shape permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) nano-arrays with lateral dimension in the region of 170~90 nm, and thickness in the region of 10~50 nm. The magnetic behavior of these triangle-shape nano-arrays have been investigated by longitudinal magnetic optic Kerr effect (LMOKE) and magnetic force microscopy (MFM). It was found that the coercivity of the permalloy nanopartilce arrays increases with decreasing the thickness of the nanoparticle. This can be attributed to the interface effect between the arrays and the substrate.

目錄

中文摘要	
英文摘要	
目錄	
圖目錄	
表目錄	
第一章 序論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機	2
第二章 微影術之簡介	4
2-1 微影術	4
2-2 奈米球微影術	7
第三章 實驗儀原理與步驟	10
3-1 原子力及磁力顯微鏡(AFM/MFM)	10
3-2 磁光柯爾效應儀(MOKE)	17
3-3 實驗步驟	20
第四章 結果與討論	29
4-1 實驗缺陷之討論	29
4-2 結構分析	33
4-3 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 MFM 分析	43
4-4 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 MOKE 分析	46
第五章 結論	63
參考文獻	64

圖目錄

圖 2.1.1 微影術之示意圖	9
圖 2.1.2 奈米球微影術之示意圖	9
圖 3.1.1 本實驗之掃描式探針顯微鏡裝置圖	10
圖 3.1.2 原子力顯微鏡(AFM)基本構造	11
圖 3.1.4 磁力顯微鏡兩段路徑掃描示意圖	12
圖 3.2.1 磁光柯爾效應之(a)反射光的極化偏轉；(b)Polar MOKE； (c)Longtudinal MOKE；(d)Transverse MOKE.....	17
圖 3.2.2 LMOKE 架構圖	19
圖 3.3.1 實驗流程圖	21
圖 3.3.2 奈米球堆積蝕刻技術流程圖	25
圖 3.3.3 實驗儀器圖(a) 旋轉塗佈儀 (spin-coater) ；(b) 將奈米 球塗佈在基板上	26
圖 4.1.1 奈米球在雲母片上形成多層結構	29
圖 4.1.2 當轉速過快時，所造成的破缺行為	29
圖 4.1.3 奈米球沒有完全緊密的排列，所形成的缺陷	30
圖 4.1.4 在光學顯微鏡下，所觀察到奈米球的排列行為	31
圖 4.2.1 單層及雙層奈米球蝕刻遮罩示意圖	32
圖 4.2.2 單層及雙層奈米球之理論計算值	33
圖 4.2.3 直徑為 650、560、440、350nm 的奈米球在矽基板上排列 成單層之 SEM 影像	35
圖 4.2.4 舉離奈米球後所留下的單層週期性陣列之 SEM 影像	35
圖 4.2.5 奈米粒子理論計算之示意圖	36
圖 4.2.6 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM 圖	36
圖 4.2.7 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 SEM 圖	37

圖 4.2.1 磁化探針及樣品示意圖	38
圖 4.3.2 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$	39
圖 4.3.3 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 560 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 150 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$	39
圖 4.3.4 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 440 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 130 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$	40
圖 4.3.5 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 350 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 110 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$	46
圖 4.4.1 奈米粒子 a_{sl} 為 160、140、110、90、70nm 以及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 薄膜，厚度為 50nm 之磁滯曲線	41
圖 4.4.2 奈米粒子 a_{sl} 為 160nm,厚度為 50、40、30、20、10nm 之 磁滯曲線	41
圖 4.4.3 奈米粒子 a_{sl} 為 140nm,厚度為 50, 40, 30, 20, 10nm 之磁滯 曲線	42
圖 4.4.4 奈米粒子 a_{sl} 為 90nm,厚度為 50, 40, 30, 20, 10nm 之磁滯 曲線	42

表目錄

表 2.1.1 現階段學術研究上常用之蝕刻微影術的種類, 和其優缺點之比較 一覽表.....	6
表 3.3.1 奈米球的詳細規格一覽表	23
表 3.3.2 界面活性劑與奈米球濃度比例之於單層雙層奈米球的關係	24
表 3.3.3 不同大小奈米球對應不同轉速.....	26
表 3.3.4 ? 膜條件	27
表 4.1.1 單層及雙層奈米粒子直徑, 實驗值與理論值之比較	34

第一章 簡介

1-1 前言

磁性材料與應用對人類的生活文明的影響是極其深遠的，人類從很早以前就知道利用磁鐵來辨識方向，工業革命若沒有馬達內磁鐵更是不可能出現。現今生活周遭小至信用卡，大至電腦的硬、軟碟更無處不見磁性材料的蹤跡。雖然磁性材料在歷史上是如此重要，但其在近代的次微米元件與半導體材料的研發與應用競爭上則有某種程度的挫敗與落後。電腦一開始時雖是使用磁蕊作主記憶體，但隨之很快得就被半導體元件取代，而只能再輔助記憶體上穩主江山。研究與應用落後的主因在磁性物質的特性是電子交互作用力引起的，而半導體則來自導電體子的特徵波長。前者大約在奈米($\sim 10^{-9}$ 公尺)量及而後者只要在次微米($< 10^{-6}$)公尺量級即可。由於過去人工製程與成長的技術無法進入奈米量級，因此磁性電子元件的發展遠落後於半導體元件，但近年來這種情形有了轉變，人工合成的奈米結構的成熟，使得我們今天正站在自旋電子 (Magno-electronics, Spintronics) 的起源處，而下一世紀我們將有機會看到”自旋電子學”重新站回電腦界的舞台主流。

長久以來，奈米左右大小微小結構的磁性體一直被磁性物理學家當作理想中的磁性體，在如此微小的尺寸下，由於自旋間的交互作用力導致整個區域內的磁化方向一致而形成所謂的單磁區，物理模型預估在如此尺度下，磁化的動態行為是非常單純且容易控制與分析的。近年來，一方面由於磁性製造技術的進步，另一方面也由於量測技術的進步，使得目前在深次微米至奈米尺寸間的磁性研究成為實際而可行。要研究如此微小尺度的磁性體行為是極高度的挑戰，它需要多方面的配合。首先需要有製造的技術，目前除了使用傳統的蝕刻技術，新開發的奈米印刷也引起極大的興趣。其次對如此微小結構的物性觀測也是十分困難的，要偵測到一個奈米尺度的磁性體在外在環境改變下的物性變化，是目前傳統磁性量測系統所無法做到的。然而新式的精密量測儀器的出現 (如磁力顯微術 (Magnetic Force Microscopy)) 也使得許多介觀尺度下的古典與量子現象得以被觀測、掌握與運用。另外磁性體的

動態響應與磁陀係數有直接關係，一般相信磁化在外場下的變化的響應特徵時間為 10^{-9} 到 10^{-12} 秒間，這種高速的響應也是近代高密度資訊儲存技術中所必須的。在這之中我們所追求的是更高的儲存密度，要做到高密儲存之磁碟，就必須需將元件縮小至奈米級，然而隨著尺寸的縮小，磁性物質受到熱效應的影響而產生超順磁效應。為了克服隨著尺寸縮小而產生的超順磁效應，而有另一種磁記錄方式為“鑄形化磁記錄媒體”^{*}，其方式是利用微影術將磁性物質陣列式且週期性的分開排列，利用這種方式可以有效的提升磁記錄密度且避免尺寸過小所產生的超順磁效應，尤其是週期性排列的單磁矩磁奈米點陣列(Single-domain nano-array)更是最讓我們感興趣的，因為它的高密度儲存單元遠勝過現今的磁碟。如果要將磁性陣列點應用在磁性記錄上，必須對其”特殊”的性質加以討論，且要能有效的提升磁性紀錄的密度，每個磁性陣列點必須是單磁疇(single-domain)且是垂直異向性。

1-2 研究動機

說到奈米製程技術，近代奈米科學的基礎概念是來自於 Feynman 他的概念是建立在處理原子及尺寸的範圍上，就現在我們所瞭解的”bottom-up”它的意思是說：使各個分子透過自組裝機制，而得到新結構或新材料。分子自組裝是存在於化學級生化系統中隨處可見的一種現象。其主要是指多種不同組成的分子，受到分子間非共價鍵作用力的影響，依熱力學最安定之狀態組合，而自然發生自組裝排列的現象。此種自主裝製造技術的特色，在於可以非常簡單而直接形成奈米大小的分子，而幾乎不用外加太多的能量。所以在材料奈米製造技術中，極具發展潛力。

奈米結構(Nanostructured)及奈米晶體(Nanocrystalline)材料正具有自組裝的特性，也同時具有特殊的電光熱磁等物理及化學性質，已發展成一項重要的新機素材，亦已開始被廣泛地應用到工業生產上，因而使得奈米材料的研發已經成為普及世界並且高度跨領的交叉性學術研究領域的研究主題。

自奈米科技興起後，奈米薄膜元件的製作是近年來非常熱門的研究主題，主要原因是利用奈米材料或奈米結構材料所製作的元件，經常可以展現出許多常規材料

所製之元件所無法具有的特性，許多以往傳統大於奈米尺寸的結構元件均甚難呈現材料的宏觀量子效應和現象，但當元件的構成單元小至奈米尺度時，物理理論學家推測出許多以往巨觀物理上無法觀察到或無法引用至產業應用的特殊效應。然而，理論上雖然已推衍出許多有趣且極為有用的奈米特性，但礙於製程技術的限制、或是高價位的製程系統和過高的技術層面、或無法大量生產等等因素，以致這些新奇、有趣且極為實用的奈米元件截至目前為止仍處於實驗室的研究階段，甚或是處於紙上談兵的情況。

第二章 微影術之簡介

2-1 微影術 (Lithography)

對於奈米級結構材料和元件之性質的深入了解，以及開發低成本、高效率的製程方法是目前學術界和產業界一致迫切期待的目標和努力的方向。目前雖然已經具有多種開發較為完整的標準蝕刻微影技術被用來控制奈米材料單元的大小(size)、形狀(shape) 和粒子間の間格(spacing)以製作奈米結構材料和元件。大多的研究學者大量地運用現行的半導體技術進行奈米元件的製備工作，如利用經特殊設計之高精度蝕刻技術(lithograph technologies)或電子束蝕刻機(E-beam writer)進行奈米尺度的圖案(patterns)製作。如紫外光光學微影術、電子束微影術、X 光微影術等蝕刻技術，此外亦有一些現今正在發展中的微影技術，如原子力顯微 (atomic force microscope; AFM)/微影術和掃描穿隧顯微(scanning tunneling microscope)/微影術。這些技術雖各有其優點，但仍存在著許多目前技術無法克服的缺點，例如：在蝕刻過程中用以曝光蝕刻圖案時所需的光罩上無法製作到奈米尺度、過高價位的儀器設備、條件過高的實驗環境、及需經高程度嚴格訓練要求的儀器操作使用者等等需求，均使得其未來產業化的實用過程遭遇到重重的障礙。詳見表一所列現階段學術研究上常用之蝕刻微影術的種類，和其優缺點之比較一覽表。

電子束微影術是現階段最常用來產生奈米圖案的製作技術(nanometer pattern generation)，然而，此技術在電子束撞擊(electron bombardment)基板時，因會產生二次電子(secondary electrons)，致使不易製作低於10 nm以下的圖案。此外，相較於可以僅使用一個光罩便在一次製程內完成整個圖案製作的光學微影術而言，電子束微影術卻是一個屬於連續性圖案製作的技術，以致製程相當耗時，且圖案若越複雜則越耗時。對於其它以掃描探針為基礎的微影術(scanning probe based lithography)，如原子力顯微 (atomic force microscope; AFM)/微影術和掃描穿隧顯微 (scanning tunneling microscope)/微影術亦均有相同的問題存在。

為了克服前述所提的蝕刻微影限制，科學家們已試圖合併不同優缺點的微影技術，以截長補短的方式開發一些新的且可並行的奈米蝕刻微影技術(parallel nanolithographic techniques)。

目前正在研發的技術有下列幾個方向和方法：

- (1) 在基板表面上利用擴散法控制粒子的聚集(diffusion-controlled aggregation at surface)；
- (2) 雷射聚焦原子蒸鍍法(laser focused atom deposition)；
- (3) 利用金屬團化合物和半導體奈米晶的化學合成技術(Chemical synthesis of metal-cluster compounds and semiconductore nanocrystals)；和
- (4) 原子或分子材料具本能自組裝堆積能力的微影術(Self-assembly natural lithography)

表2-1-1：現階段學術研究上常用之蝕刻微影術的種類，和其優缺點之比較一覽表。

微影術類別 (Items of Lithography)	優點 (Features)	缺點 (Disadvantages)	參考文獻 (Refs)
紫外光光學微影術 (UV photolithography)	<ul style="list-style-type: none"> ● 成本低 ● 易操作 ● 已大量使用於工業界 	因電磁波繞射的極限限制，以致可控制的尺寸受限於所使用之電磁波半波長 $\lambda/2$ 的限制，所以無法達奈米級控制。	4,5
電子束微影術 (Electron beam lithography)	優越的尺寸操控能力，可控制到奈米級的大小。	<ul style="list-style-type: none"> ● 生產率低(low sample output) ● 樣本的製作成本(high sample cost) ● 對顆粒形狀的控制能力適中(modest feature shape control) 	6
X光微影術 (X-ray lithography)	<ul style="list-style-type: none"> ● 生產率高(high sample throughput) ● 尺寸解析度高 ● 可操控到很小的尺度極限 	系統起始的架設成本非常高(initially high capital costs)	7
原子力顯微/微影術 (atomic force microscopy/ lithographic technique)	<ul style="list-style-type: none"> ● 尺寸解析度高 ● 可操控到很小的尺度極限 	<ul style="list-style-type: none"> ● 生產率低(low sample output) ● 不易操作，需要專業的人員 ● 探針的消耗高 ● 可處理的材料有限 	8
掃描穿隧顯微/微影術 (scanning tunneling microscopy lithographic technique)	<ul style="list-style-type: none"> ● 尺寸解析度高 ● 可操控到很小的尺度極限 	<ul style="list-style-type: none"> ● 生產率低(low sample output) ● 不易操作，需要專業的人員 ● 探針的消耗高 ● 可處理的材料有限 	9

2-2 奈米球微影術 (NanoSphere lithography ; NSL)

近年來許多研究學者極力思考如何能以簡單容易且又經濟實惠的製程技術取代高技術性的半導體製程技術，以加速提升奈米科技與元件未來產業化和民生化的可能性。最近科學家即探索出一種稱為「奈米球蝕刻技術(Nanosphere lithography technology; NSL)」的方法用於製備奈米粒薄膜；更早期則稱為「自然微影術(nature lithography)」。此技術係利用粒徑低於次微米且形貌(形狀, shape)接近理想球形的有機分子，如聚苯乙烯(polystyrene)分子，易於透過分子與分子間的交互作用力而自行組成極具規則性的排列。一般奈米粒子球容易以六方最密堆積的形式排列成週期性結構，經由精確地控制披覆在基板上規則排列之奈米球的層數可產生二維或三維的奈米球週期排列結構。此法所製得之薄膜上的奈米材料單元可以是不同立體形狀，並可以獲得週期性相當高的奈米粒陣列結構排序，藉由製程參數的調變可以很容易地調變陣列單元材料的形貌、尺寸大小、周期性、排列結構和薄膜的厚度，且通用於各種材料和基板(material- and substrate-general)上的陣列製作。此法另一最大的特色即在於其所需要的儀器設備相當低廉、對實驗環境的要求也不高、且製程容易操作。

以上的優點使得此技術可以有效地製作各種不同材質之材料的高度週期有序排列之二維奈米粒陣列於許多種不同的基板上。這種經由自行緊密周期排序的方法可以用來取代一些傳統製程的步驟，以減少製程所需的時間和金錢。若加上鍍膜時，透過調整奈米球模罩(nanosphere mask)與蒸鍍源入射間的角度和位置變化，而形成所謂的角度-調整奈米粒微影術(angle-resolved NSL; ARNSL)，則更可以提高奈米尺寸的精確性和操控性。以此技術所製造的奈米間隙(nanogap)和奈米疊層結構(nano-overlap structures)，其奈米間隙和奈米層疊部分的可調整尺寸已可達1nm的操縱解析度(manipulation resolution)。此外，奈米井(nanowell)結構的開發也使得原僅能製作二維PPAs結構的製程擴展到可製備三維PPAs的結構。

目前已有許多成功的應用，如二維的球形體週期陣列不僅已成功製得並已經應

用到影像處理過程中之光學顯微鏡內的顯影系統上，或是使用在在平板印刷技術中作？軟式圖章用，或用來製作光罩。三維周期性排列的球體陣列，則用於製造出較高層次排列的多孔性模板，譬如製作感測器、濾鏡、轉換器、光能隙晶體、以及其它光學器件或光電裝置等等。

因？這些極具潛力的特性和多元化的實用性引發了我們對此製程的研究興趣，可能此法剛受到注意，所以目前國際上雖已有部分的研究群從事此領域的研究，且有一些相關的論文發表，但數量上不算太多，且多集中與局域表面電漿子共振 (Localized surface plasma resonance; LSPR) 增強效應和光學性質有關的單金屬和簡單的無機化合物材料的奈米粒陣列之研製，如 Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, In, Pd, Pt, Rh, KBr, MgF₂, NaCl, SiO_x, TiO₂。對磁性奈米粒陣列的研製，雖已有鐵、鈷、？等單金屬粒子陣列的製作，但對其磁性性質的探討卻相當有限；此外，經我們詳細的資料搜尋結果。因而我們使用此方法來製作具二維和三維週期性排列之磁性奈米點陣排序的薄膜樣品。最近我們已經成功地利用此法研製磁性奈米 Ni₈₀Fe₂₀ 鐵鎳透磁合金 (permalloy) 的二維奈米點 (nanodot) 粒子週期陣列 (particle periodic arrays; PPAs) 薄膜，其奈米粒單元具不同形狀、不同粒徑大小、和不同週期排序與排列結構的並探討所得之陣列薄膜的物理性質。

實驗理論與步驟將於第三章討論，結構與磁性分析將在第四章詳細討論，最後一章為結論。

Lithography

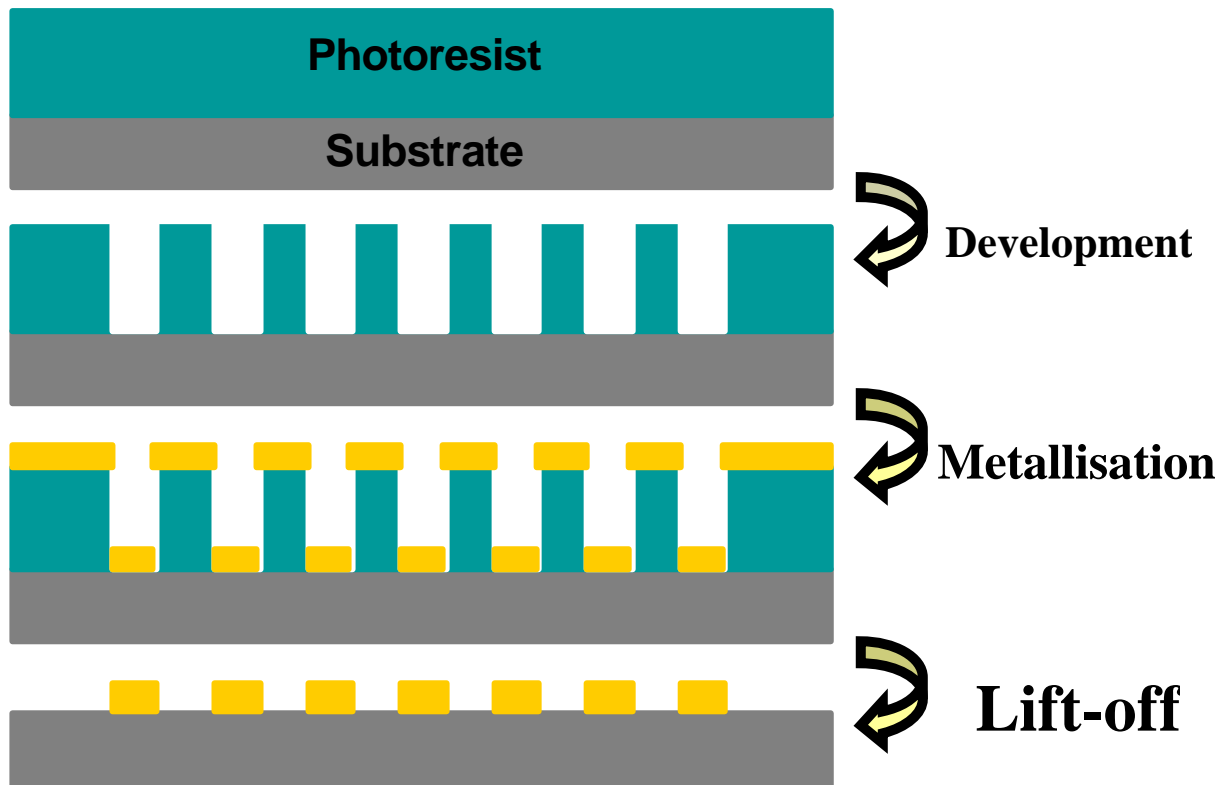


圖 2.1.1 微影術之示意圖

Nanosphere Lithography

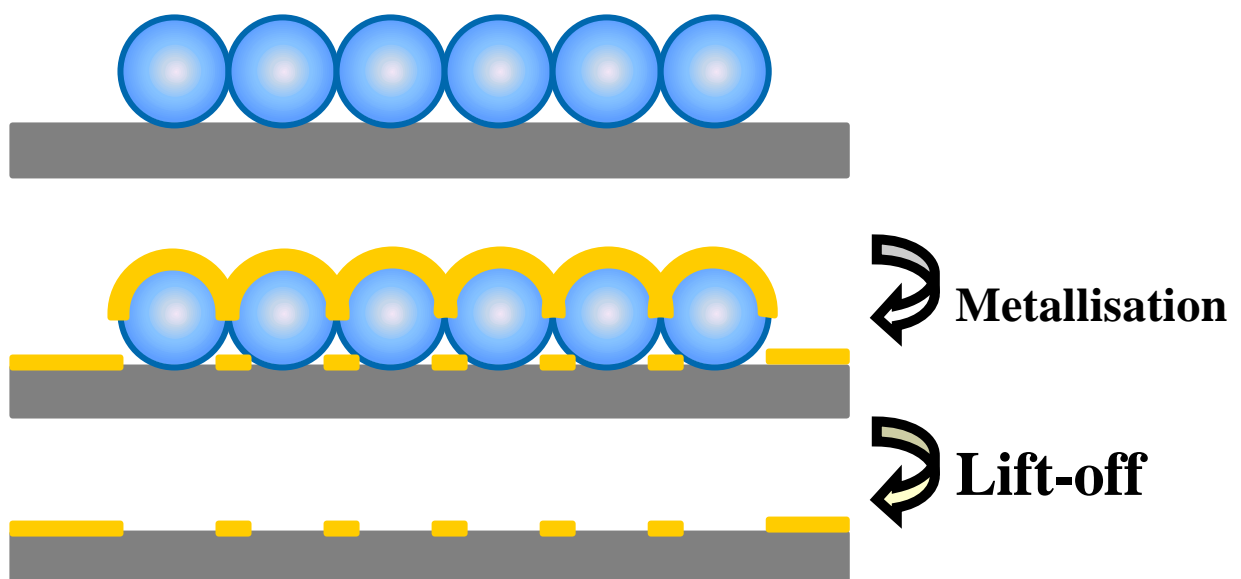


圖 2.1.2 奈米球微影術之示意圖

第三章 實驗原理與步驟

3-1 原子力及磁力顯微術 (AFM/MFM)

由於科學的進步以及人類對微小世界的好奇心，再加上科技直往輕薄短小的方向快速發展，各實驗室都希望能夠做到奈米尺度之元件，進而瞭解材料之物理及化學特性，因而能開發新材料以及元件，也因為如此，顯微技術也一直隨著人類的科技文明而不斷地進步。

自從 G. Binnig 和 H. Rohrer 發展出掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling microscope, STM)之後，衍生出一系列掃描探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)。掃描探針顯微鏡是被用來研究材料表面從原子到微米水準性質的工具，利用機械式的探針來感測獲得物體表面幾何形貌的影像。而掃描式探針顯微鏡中含有掃描穿隧顯微鏡、原子力顯微鏡、磁力顯微鏡以及側力顯微鏡等。本實驗室是使用 NT-MDT 掃描式探針顯微鏡，主要用途有二：

- (1) 利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)來偵測樣品表面之影像以及薄膜厚度。
- (2) 利用磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)來研究樣品之磁區結構。

在接下來的部分，將就此原子力顯微鏡以及磁力顯微鏡之用途、原理以及其構造加以介紹：



圖 3.1.1 本實驗之掃描式探針顯微鏡裝置圖

原子力顯微鏡的原理與構造原子力顯微鏡是由 STM 發明人之一 Binnig、美國史丹福大學教授 Quate 及 IBM 的 Gerber 率先發展的，主要動機是希望有類似 STM 的空間解析能力，但不必受限於可導電的材料，圖 3.1.1 為原子力顯微鏡裝置圖。原子力顯微鏡的原理是利用銳利尖端的探針，其長度只有幾微米長，直徑時常小於 10nm，位於 100~200nm 長的懸臂(Cantilever)末端，並使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器(Piezoelectric ceramic scanner)，使探針在樣品表面做左右前後掃描，在利用回饋電路來控制掃描器的垂直位移，讓探針與樣品間的交互作用力(凡得瓦力)在掃描過程中維持固定，此時只要記錄掃描面上每一點的垂直微調距離，再以低功率雷射打在懸臂末端上，用一組感光二極體偵測器(Photodiode)測量低功率雷射光反射角度的變化，因此當探針掃描過樣品表面時，反射的雷射光於角度的變化，使感光二極體上的雷射光斑變化造成二極體電流的改變，藉測量電流的變化可推算出這些懸臂被彎曲或歪斜的程度，輸入電腦計算可產生樣品表面三維空間的一張影像。

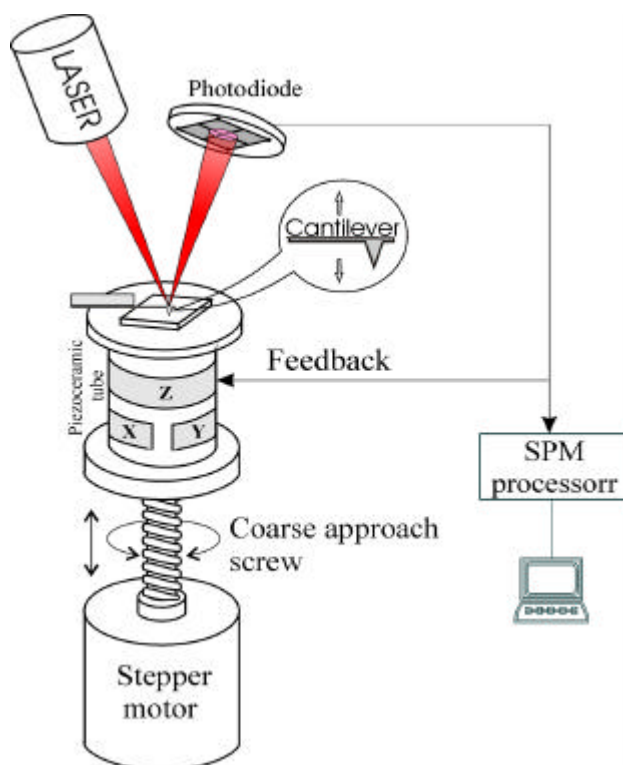


圖 3.1.2 原子力顯微鏡(AFM)基本構造

本實驗室的原子力顯微鏡(AFM)有兩種探測模式，一種是接觸式模式(Contact mode)，一種是非接觸式模式(Tapping mode)。由於接觸式模式的探針的彈力常數比相互間原子的束縛力($\sim 1\text{N/m}$)還弱，所以垂直方向的解析度高達 0.1 埃而水平方向的解析度則視探針的陡峭度(典型約 5-10nm)。非接觸式模式則以一針尖及懸臂所構成的探針，以探針的共振頻率輕敲樣品的表面，並回饋震動中振幅的變化。所使用三軸位移的壓電陶瓷掃描器最大的範圍可達 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

磁力顯微鏡的原理與構造

為了研究材料表面之磁特性，特別是磁區(Magnetic Domain)分佈，許多實驗技術被發展出來，常見的有 Bitter 圖形技術(Bitter Pattern Technique)、磁光科爾效應(Magneto-Optic Kerr Effect, MOKE)、磁光法拉第效應(Magneto-Optic Faraday Effect)、Lorentz 穿透電子顯微鏡(Lorentz Mode Transmission Electron Microscopy)、偏極分析掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis, SEMPA)、電子全相術(Electron Holography)以及磁力顯微鏡(MFM)等等。其中磁力顯微鏡是最晚開發出來的，但由於高解析度(約 50nm)、操作容易，並可適用於各種環境，因此逐漸成為磁性材料研究中重要檢測技術之一。

MFM 是 SPM 中的一項分支技術，工作原理與 AFM 大致相似，最重要的不同點在於其使用的探針為在 AFM 之矽探針表面上鍍上磁性薄膜，當磁性探針在樣品表面做掃描時，雷射二極體發出的光聚焦於探針背面，當探針受到樣品表面磁場產生偏移，反射光在四象限(或二象限)二極體的位置就會改變，因此設定偏移量便可維持固定磁交互作用力而得到磁力影像。其基本原理如圖 3-1-3 所示。

早期磁力顯微鏡(MFM)是利用非接觸式 AFM，首先在距離樣品遠處求得磁性探針的共振頻率，然後讓探針在此頻率作小幅震動，當探針靠近樣品時，共振頻率會受到磁力作用而改變，然後我們讓探針做掃描，在此過程中，利用回饋電路使振幅變化維持定質，這樣便可以得到等磁力影像(更精確的說法是等磁力梯度影像 $\nabla F = q\nabla H + \nabla[(m \cdot \nabla)H]$)。

不過此種方式並無法區分磁力與樣品表面產生的凡得瓦爾力，也就是磁力的影像中包含了表面高低變化，因此較佳的方式為兩段路徑掃描。如圖 3.1.4 所示。

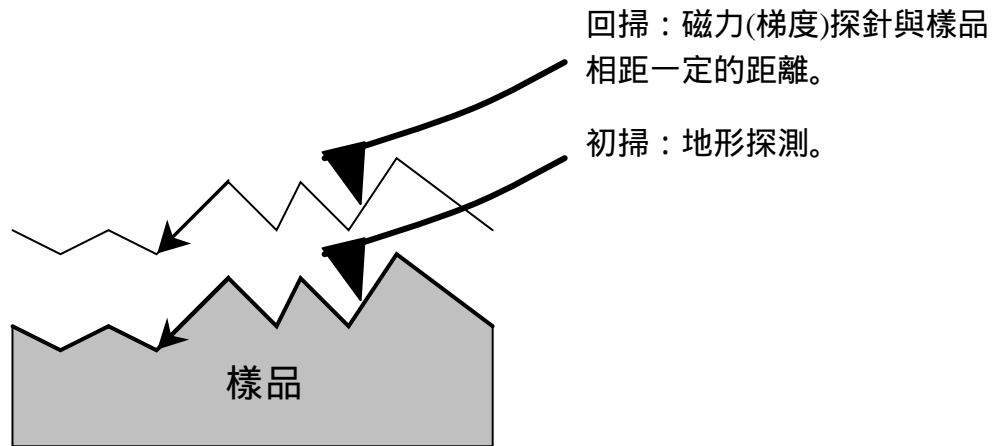


圖 3.1.4 磁力顯微鏡兩段路徑掃描示意圖

首先利用 AFM 下的輕敲式操作模式求得樣品表面高度變化(路徑一)，接著再將探針拉起一高度，使探針沿著路徑一的軌跡作第二次掃描(路徑二)，此時探針與表面維持固定距離(即提起的高度)，然後記錄探針震動頻率、相位或振動因磁力產生的變化，利用此種方式便可以同時量取表面高度及磁力影像。

由於探針上的主要作用區域為探針的尖端。因此只考慮磁單極 q 和磁偶極 m ，而樣品表面磁場強度為 H ，假設探針與樣品之間產生的磁場不會互相改變對方，由於磁偶極在磁場中所具能量為 $-m \cdot H$ ，故作用在探針的磁力大小為

$$F = qH + \nabla(m \cdot H) \quad (3.1.1)$$

其中 F 、 m 及 H 皆為向量。如果將 m 視為不隨空間改變的常數，同時樣品上無電流存在(因此 $\nabla \times H = 0$)，經過向量運算後，上式可簡化為

$$F = qH + (\nabla m \cdot H) \quad (3.1.2)$$

接下來將對頻率、相位與振幅之偵測原理作簡單之介紹：

a. 探針的共振頻率

對於頻率、相位及振幅的變化量與磁力的關係，可將探針的運動視為一維阻尼

震盪來求得：

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F_0 e^{i\omega t} \quad (3.1.3)$$

對於求其穩態的解，嘗試

$$x(t) = A e^{i(\omega t - f)} \quad (3.1.4)$$

代入上式，可得下列關係式

$$\begin{aligned} A(k - m\omega^2) &= F_0 \cos f \\ c\omega A &= F_0 \sin f \end{aligned}$$

故，我們可求得振幅與相角對頻率的關係式

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{F_0}{[(k - m\omega^2)^2 + c^2\omega^2]^{1/2}} \\ \tan f &= \frac{c\omega}{k - m\omega^2} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

代換一些相關的關係式， $\omega_0^2 = k/m$ 和 $g = c/2m$ ，可得

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{F_0/m}{[(\omega_0^2 - \omega^2 + 4g^2\omega^2)]^{1/2}} \\ \tan f &= \frac{2g\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

將 $A(\omega)$ 做一次微分，求其最大振幅 A_{\max} 對應的頻率，即其共振頻率 ω_r

$$A_{\max} = \frac{F_0/m}{2g\sqrt{\omega_0^2 - g^2}}, \quad \omega_r^2 = \omega_0^2 - 2g^2 \quad (3.1.7)$$

假如考慮弱阻尼的狀況，即 $g \ll \omega_0$ ，則下列關係近似為

$$\begin{aligned} \omega_0^2 - \omega^2 &= (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \cong 2\omega_0(\omega_0 - \omega) \\ g\omega &\cong g\omega_0 \\ A_{\max} &\cong \frac{F_0}{2g\omega_0} \end{aligned}$$

因此振幅對頻率的關係可簡化成

$$A(\mathbf{w}) \cong \frac{A_{\max} \mathbf{g}}{\sqrt{(\mathbf{w}_0 - \mathbf{w})^2 + \mathbf{g}^2}} \quad (3.1.8)$$

故， $\mathbf{w} = \mathbf{w}_0 \pm \mathbf{g}$ 時，可得 $A_2 = \frac{1}{2} A_{\max}^2$ ，意謂 是量測共振曲線的寬度。所以 2 為振幅平方降為中心值 1/2 的頻率寬度。考慮特質因數(quality factor)

$$Q = \frac{\mathbf{w}_d}{2\mathbf{g}} \approx \frac{\mathbf{w}_0}{2\mathbf{g}}。 \text{ 因為 } \Delta \mathbf{w} = 2\mathbf{g} \cong \frac{\mathbf{w}_0}{Q}， \text{ 所以}$$

$$\frac{\Delta \mathbf{w}}{\mathbf{w}_0} = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{Q} \quad (3.1.9)$$

b. 頻率偵測

對頻率偵測而言，如果探針的原始彈性係數為 $k = M \mathbf{w}_0^2$ ，M 為探針有效質量， \mathbf{w}_0 為共振頻率，由於磁力的影響，探針的有效彈力係數變為

$$\begin{aligned} k' &= k - \nabla F = k - q \nabla H - \nabla[(\mathbf{m} \cdot \nabla)H] \\ &= k - q \nabla H - \mathbf{m} \cdot \nabla^2 H \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

忽略單磁和只考慮在 Z 軸(正向往上)才有分量 m，可近似為

$$k' = k - m_z \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} \quad (3.1.11)$$

因此共振角頻率變為 \mathbf{w}_0' ，其變化量 $\Delta \mathbf{w}$ 即為

$$\Delta \mathbf{w} = \mathbf{w}_0' - \sqrt{\frac{k'}{M}} - \sqrt{\frac{k}{M}} \approx -\frac{1}{2} \frac{\mathbf{w}_0}{k} F_z' \quad (3.1.12)$$

若磁力為吸力，則 F_z' 為正值 ($F = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})$)，因此探針共振頻率降低，在影像中即呈現暗階，反之，若磁力為斥力，則影像為亮階。在電路上，由於共振時相位為 $-\pi/2$ ，因此利用相位鎖定迴路便可以求得。

c. 相位偵測

對相位偵測而言，在一維阻尼震盪中，若 $Q \gg 1$ ，則相位 可近似為

$$f \approx \tan^{-1} \left[\frac{w w_0}{Q(w^2 - w_0^2)} \right] \quad (3.1.13)$$

因此當探針共振頻率為 w_0' 時，向為由 $-p/2$ 變為 f ，其值為

$$f \approx \tan^{-1} \left[\frac{w_0 w_0'}{Q(w_0^2 - w_0'^2)} \right] \approx -\frac{p}{2} + \frac{2Q\Delta w}{w_0} \quad (3.1.14)$$

可得相位變化 Δf 為

$$\Delta f \approx \frac{2Q\Delta w}{w_0} = -\frac{Q}{k} F_z' \quad (3.1.15)$$

可知頻率偵測與相位在影相上呈現相同明暗對比。

d. 振幅偵測

對振幅偵測而言，由於在 w_0 處振幅對頻率一階微分為 0，因此探針的振動頻率必須選在別處，最好的選擇是在一階微分為最大值處。由於振幅於對 A 與 關係式為

$$A(w) \cong \frac{A_0}{[(w^2 - w_0^2)^2 + (w w_0 / Q)^2]^{1/2}} \quad (3.1.16)$$

其中 A_0 為中心最大振幅，因此再最大一階微分之頻率 $w_{\pm m}$ 為

$$w_{\pm m} \approx w_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right] \quad (3.1.17)$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial w} \right|_{w_{\pm m}} \approx m \frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} F_z'$$

因此振幅改變亮 ΔA 變為

$$\Delta A = -\Delta w \cdot \left. \frac{\partial A}{\partial w} \right|_{w_{\pm m}} \approx m \frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} F_z' \quad (3.1.18)$$

若操作頻率選擇高於 w_0 的 $w_{\pm m}$ ，則 ΔA 與 Δw 、 Δf 有相同正，負值因此三者影像對

比相同；若操作頻率選擇低於 w_0 的 $w_{\pm m}$ ，則振幅影像與頻率或相位影像呈現相反的對比。

以上磁力偵測的三種模式，其實就是非接觸式 AFM 的原理，同時也適於其他長距離的作用力。然而不管其中任一模式，可清楚看出 MFM 所偵測的其實是磁力梯度，若要求得磁力，則必須在不同的提起高度量出磁力梯度，然後再做積分，若能量得探針磁矩，則可進而算出樣品表面磁場大小。

本實驗室在使用磁力顯微鏡的量測時，通常使用相位偵測，探針的共振頻率大約 70~90KHz。一般來說，MFM 所能偵測到的磁力梯度可達 10^{-6} N/m，對磁化結構的解析度大約在 50nm 左右，甚至 20nm，並且可同時分析表面結構和磁區結構之間的關連性，例如表面磁區和表面缺陷、或晶體異向性的關係等等。

3-2 磁光柯爾效應儀 (MOKE)

- 柯爾磁光效應

19 世紀中，法拉第(Faraday)發現線性極化光在通過一磁性物質後會發生偏轉的現象，稱之為法拉第效應。到世紀末，科爾(Kerr)也發現當線偏振光經過一磁性介質反射後，反射光會變成橢圓偏振光，其橢圓率我們稱之為科爾橢圓率(kerr ellipticity)，並且長軸相對於入射光的偏振面會偏轉一個小角度，這個偏轉的角度稱為科爾旋轉角(kerr rotation angle)，而這種光和磁的交互作用就稱之為磁光科爾效應。

以磁光效應應用在鐵磁性材料的研究上，磁光科爾效應相對於法拉第效應有較多的優點。因為法拉第效應僅能用在厚度非常有限的薄膜上，而且當光穿透過薄膜的基板時所引起的法拉第旋轉(Faraday rotation)和不同界面間不連續的極化量改變也需要修正。所以一般對鐵磁性材料的研究，都是利用磁光科爾效應，尤其是在對

薄膜表面磁性的量測。因為對鐵磁性材料而言，科爾旋轉角(Kerr rotation angle, θ_k)大約為 $10^5 \sim 10^6 \text{ rad/cm}$ ，若以原子尺度來看則相當於 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ rad/\AA}$ ，這對薄膜表面磁性的量測是有非常高的靈敏度。

磁光科爾效應依據入射光偏振方向可分為 p mode 和 s mode 兩種。p mode 是指入射光的偏振方向和反射平面平行；而 s mode 則是指入射光的偏振方向和反射平面垂直(圖 3-2-1 (b)(c))。

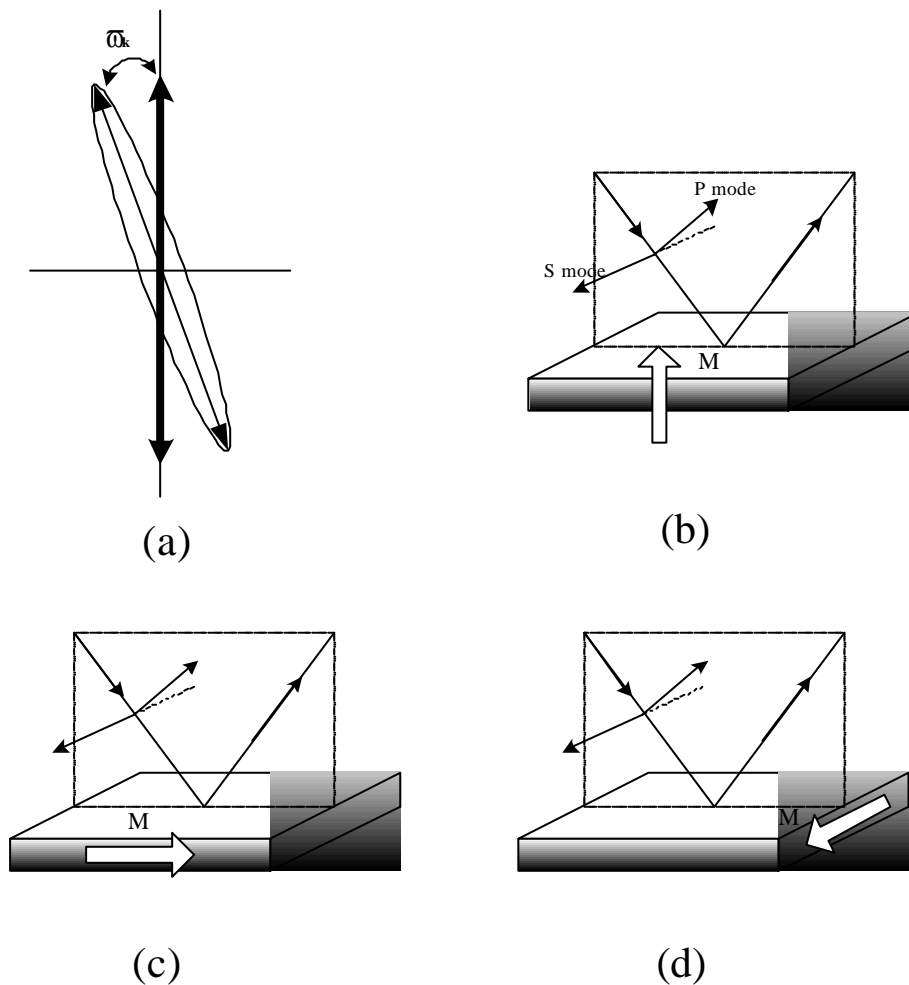


圖 3.2.1 磁光柯爾效應之(a)反射光的極化偏轉；(b)Polar MOKE；
(c)Longitudinal MOKE；(d)Transverse MOKE

依實驗裝置的不同，又可將磁光科爾效應分為三種：極向(polar)科爾效應、縱向(longitudinal)科爾效應以及橫向(transverse)科爾效應(如圖 3-2-3 (b) (c) (d))。

1 極向科爾效應(PMOKE)

PMOKE 是指磁化方向垂直於膜面，可測量垂直介質表面的磁化向量 \vec{M} 。這是三個效應中科爾旋轉角最大的一個，因此可量得最大的訊號。

2 縱向科爾效應(LMOKE)

LMOKE 是指磁化方向平行於反射平面和介質表面。由於本實驗中所有樣品的磁化向量 \vec{M} 在自然狀態下皆是平躺於膜面，所以在樣品的磁性量測上(包括磁異向性的判斷、矯頑場和交換偏移場的測定)都是以 LMOKE 進行。

3 橫向科爾效應(TMOKE)

TMOKE 指的是磁化方向垂直於反射平面但與介質表面平行的量測組態。其最大的優點在於即使入射光是非極化光源經由磁性介質反射後，其反射光的振幅也是磁化向量 \vec{M} 的線性函數^[13]，但其缺點則是訊號較小且雜訊較大。

實驗裝置

本實驗室的磁光科爾效應儀分為 LMOKE 及 PMOKE 兩種，其裝置如圖 3-2-2 所示。光源是由 He-Ne 雷射所提供，雷射光經線性起偏鏡而成線性偏振光，再經由樣品反射後之橢圓偏振光先經過檢偏鏡，再經過濾光鏡，最後再經過光二極體接收訊號，由 meter 讀出訊號，並經由電腦處理。以下就簡單介紹各部份的組成元件：

(1) He-Ne 雷射：

He-Ne 雷射光的波長為 632.8nm，LMOKE 及 PMOKE 裝置的兩支雷射輸出功率分別為 10mw 及 20mw。由於 He-Ne 雷射光的波長為 6328Å，波段接近可見光之紅外光區對於雷射光的準直校正非常方便；對金屬材料而言，He-Ne 雷射光的穿透深度只達到 200Å ~ 250Å，小於 He-Ne 雷射光的波長，因此可以忽略入射光在不同層之間引起的相位差而造成干涉效應。

(2) 起偏鏡與檢偏鏡

檢偏鏡與起偏鏡皆是 linear polarizer，起偏鏡可以控制入射光的線偏振方向，檢偏鏡則與起偏鏡成接近 90° 的角度。本實驗裝置的 linear polarizer 是方解石晶體，

它的 extinction ratio 小於 5×10^{-5}

(3) 濾光鏡

其主要作用是篩選訊號，只允許 $632.8 \pm 10 \text{ nm}$ 之紅外光通過，其餘的訊號皆不被允許通過，如此可以過濾掉大部份的雜訊。

(4) detector

其功用是用來接收反射光訊號。我們利用 Planar diffused silicon photodiode 收取光電流訊號，再將光電流轉換成電壓，由 meter 讀取電壓訊號。

(5) 磁鐵系統

這兩個裝置的磁鐵皆使用線圈式的電磁鐵，LMOKE 這一個裝置的磁鐵之磁場範圍在 $\pm 500 \text{ Oe}$ 附近。

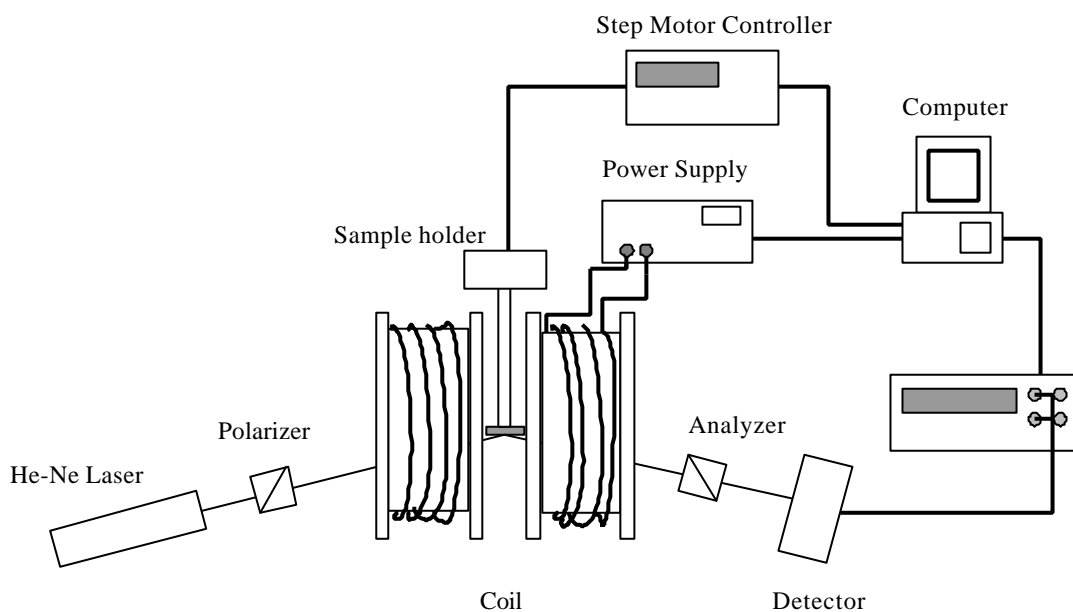


圖 3.2.2 LMOKE 架構圖

3-3 實驗步驟

本實驗主要的目的可分為：【一】利用奈米球微影數做為蝕刻模具(MASK)，製造磁性奈米圖案化結構，【二】磁性量測。

奈米球微影術主要是將 polystyrene(聚苯乙烯奈米球)混合於具界面活性的溶劑中，形成膠體溶液，不同的基板使用不同的界面活性劑，利用旋轉塗佈儀(spin coater)的離心力，將膠體粒子均勻地塗佈在基板上。經由控制 polystyrene 在溶劑中的濃度、旋轉塗佈儀的旋轉速率、及塗佈後溶劑揮發的速度，便可成功地將單層或雙層的 polystyrene 分子球均勻地排列在基板上，再利用物理真空鍍膜法，如濺鍍(sputtering)法或熱蒸鍍法等將欲製備的磁性材料鍍到基板表面上，最後再利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)以舉離法(Lift-off technique)洗除去有機分子球體，便可得到大面積高度週期有序排列的磁性奈米粒陣列薄膜。

我們實驗的製作流程圖呈現於圖 3-3-1 中。製程的詳細步驟描述如下：

3-3-1 基板清洗 (Substrate cleaning)

本實驗的主要是利用奈米球微影術的方式，去製造我們想要的蝕刻模具，因此在機板的清洗上就顯的相當重要，基板的清潔與否會影響奈米球能夠確實附著在基板上。以下將介紹不同基板之清洗方式：

實驗上所使用的基板，分別有玻璃基板、雲母片、矽基板，其清洗方式如下：

a.玻璃基板：

1. 先置入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ 的體積比混合溶液中，並放入超音波震盪器中震洗 30 分到 1 小時。(此反應過程為放熱反應，震洗前需冰浴)，這個步驟必須小心處理此液為超酸反應完後的液體請優先處理。
2. 步驟 1 洗完後用去離子水 (D. I. Water) 沖洗去除酸液，此步驟需重複多次，確保酸液完全清除。
3. 接下來再加入丙酮震洗 20 分鐘，震洗完後再用去離子水將丙酮沖洗乾淨。
4. 最後再加入甲醇震洗 10 分鐘。

5. 震洗完後用氮氣吹乾。

若清洗完的基板，不立即使用的話，需保存在甲醇中(步驟 4)。

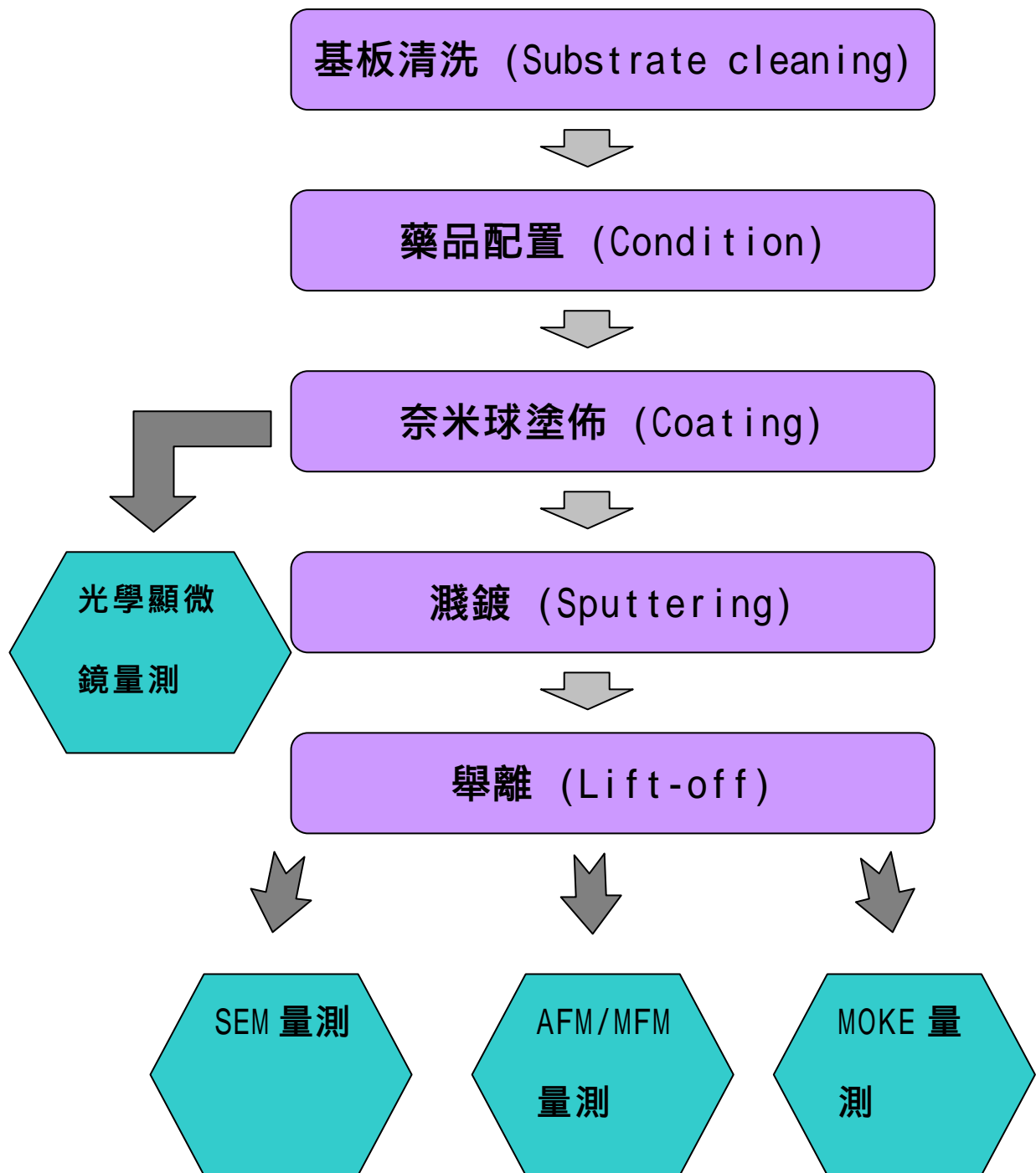


圖 3.3.1 實驗流程圖

b.雲母片 (mica) :

1. 先置入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ 體積比震洗 5 分鐘。
2. 步驟 1 洗完後用去離子水 (D. I. Water) 沖洗去除酸液，此步驟需重複多次，確保酸液完全清除。
3. 接下來再用異丙醇震洗 15 分。
4. 最後再用乙醇潤洗，直接用氮氣吹乾

以上步驟清洗後最好存放在乾燥箱內封裝

c.矽基板 (Si) :

1. 先置入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ 的體積比混合溶液中，並放入超音波震盪器中震洗 30 分到 1 小時。(此反應過程為放熱反應約 $\sim 80^\circ\text{C}$ ，震洗前需冰浴)，這個步驟必須小心處理此液為超酸反應完後的液體請優先處理。
2. 震洗完後用去離子水沖洗 (D. I. Water) 震 3 分鐘。
3. 接著再加入丙酮震洗 30 分鐘。
4. 重複第二個步驟。
5. 加入甲醇震洗 30 分鐘。
6. 用氮氣吹乾。

若清洗完的基板，不立即使用的話，需保存在甲醇中(步驟 5)。

不同的測量方式有不基板的使用選擇，例如光學測量，需要能透光的基板(如：玻璃基板 ITO 基板、); 掃描式電子束顯微鏡量測，需要導電基板(如：導電矽基板、ITO 基板)，在本實驗中，我們主要是利用矽基板，因為矽基板的平整度較佳且具有導電之功能，在使用掃描式電子束顯微鏡量測時不需再度上一層導電金屬，較不會改變樣品本身的性質。

3-3-2 藥品配置 (Condition)

本實驗所用的藥品為 Duke Scientific Corp. 所製造，其詳細規格參見表 4-2-1，我們所選擇的奈米球直徑分別為：0.28 μm 、0.35 μm 、0.44 μm 、0.56 μm 、0.65 μm 及 0.83 μm ，聚苯乙烯奈米球(PolyStyrene)本身活性大，因此一般需要保存在低溫下，以避免球與球會互相結合。此種狀況在較小的奈米球會更容易發生(小於 200nm)。

不僅是藥品本身的保存，在配藥過程中也要隨時注意溫度的變化，配藥的詳細步驟如下：

1. 配製界面活性劑,利用 40 ml 的甲醇搭配 100 μl 的界面活性劑 Triton X-100(一種常用的非離子性洗潔劑, nonionic detergent)放置在超音波震盪機中,使之充分混合。
2. 將 polystyrene (聚苯乙烯奈米球)與第一步驟混合溶液(其比例參照表 3-3-1),再置放在超音波震盪機中使之充分混合,注意不可震洗過久,避免溫度過高使得聚苯乙烯奈米球結合在一起。
3. 要將 PS 鋪成單層與雙層的結構所需搭配界面活性劑的濃度也有所不同(表 3-3-2)。

表 3.3.1：奈米球的詳細規格一覽表


Polymer	PolyStyrene		
Mean Diameter	0.28 μm, 0.35 μm, 0.44 μm, 0.56 μm, 0.65 μm, 0.83 μm		
Solids	10%		
5.2%CV ; 15ml			

表 3.3.2 界面活性劑與奈米球濃度比例之於單層雙層奈米球的關係

奈米球直徑 (nm)	單層 (界面活性劑 : 奈米球)	雙層 (界面活性劑 : 奈米球)
280	1 : 2	1 : 3
350	1 : 1	1 : 2
440	1 : 1	1 : 2
560	1 : 1	1 : 2
680	1 : 1	1 : 2
830	1 : 1	1 : 2

3-3-3 奈米球塗佈 (Coating PolyStyrene)

樣本的製作流程式意圖呈現於圖 3-3-2 中，圖中左側的流程為雙層六角密集堆積之奈米球的製作情形，右側流程則為有單層六角密集堆積奈米球的情形。用以堆積週期結構的有機奈米粒藥品為由 Duck laboratory 生產的聚苯乙烯奈米球，有機分子的粒徑在 280nm~830nm 之間。製程的詳細步驟描述如下：

聚苯乙烯分子 (polystyrene molecules) 經溶劑稀釋後，以高速旋轉塗敷 (spin-coating) 均勻地鋪覆於基板上 (如圖 3-3-2 (b) 所示)，這些奈米有機分子會依循求一具最低能階狀態的自組 (self-assembly) 原則，自由地在基板上進行移動、擴散、排序，待溶劑逐漸揮發後，最後有機分子即自組地排列成單層之六角密集堆結構 (monolayer hexagonal close-packaged structure) 或雙層之三角密集堆積結構 (bilayer triangular close-packed structure) 的高度週期性有序組態的結構層，以做為下一步蝕刻過程中擬製備之圖案所需的堆積奈米球模罩 (nanosphere mold mask)。我們使用旋轉器 (spin coater) 以固定的旋轉速度 (約在 1000~4000 rpm) 將上述混合液均勻塗佈在基板上，依 PS 的粒徑大小和混合液的濃度，選擇適當的旋轉速度。塗佈在基板上之奈米球的堆疊結構，會依聚苯乙烯奈米球與界面活性劑和轉速而逕行自我組裝成單層或雙層的規則排列，參照表 3-3-3。

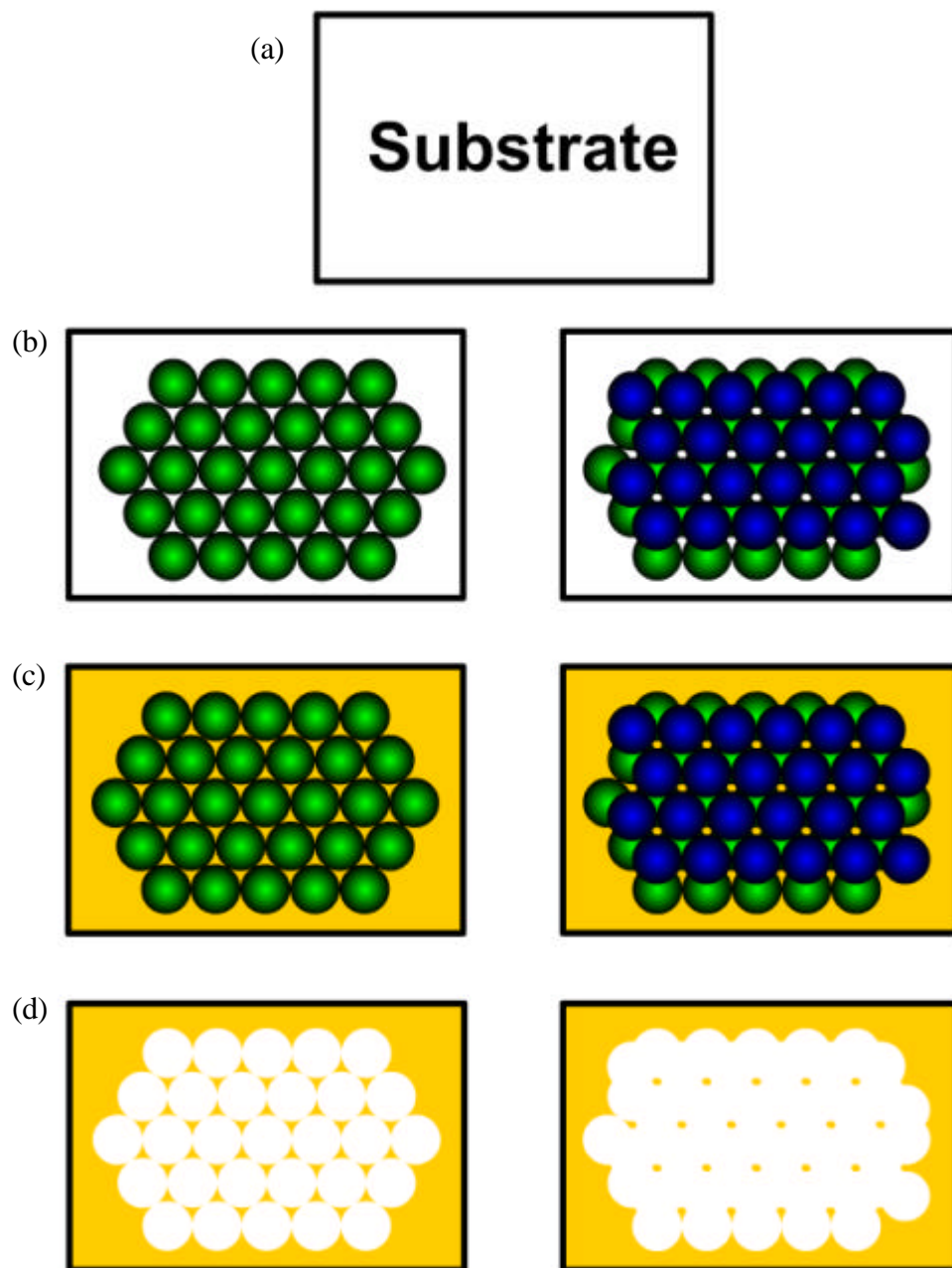


圖 3.3.2 奈米球堆積蝕刻技術流程圖，單層和雙層奈米有機分子球的週期堆積示意圖分別呈現於左、右兩側。(a)為未處理前的裸露基板；(b)聚苯乙烯(PS)分子的堆積排列圖案的示意圖，綠色圓和藍色圓分別表第一層和第二層的 PS 奈米球粒子的沉積圖示；(c)以磁控濺鍍法 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 透磁合金鍍於基板上的薄膜則是金黃色表示；(d)使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)有機溶劑以舉離(lift-off)技術清除含有聚苯乙烯有機分子球的部分，使之剝離基板表面後的情形，白色圓形部分即表示無任何材料存在的裸露基板，金黃色部分即為呈週期性陣列排列的磁性奈米粒。

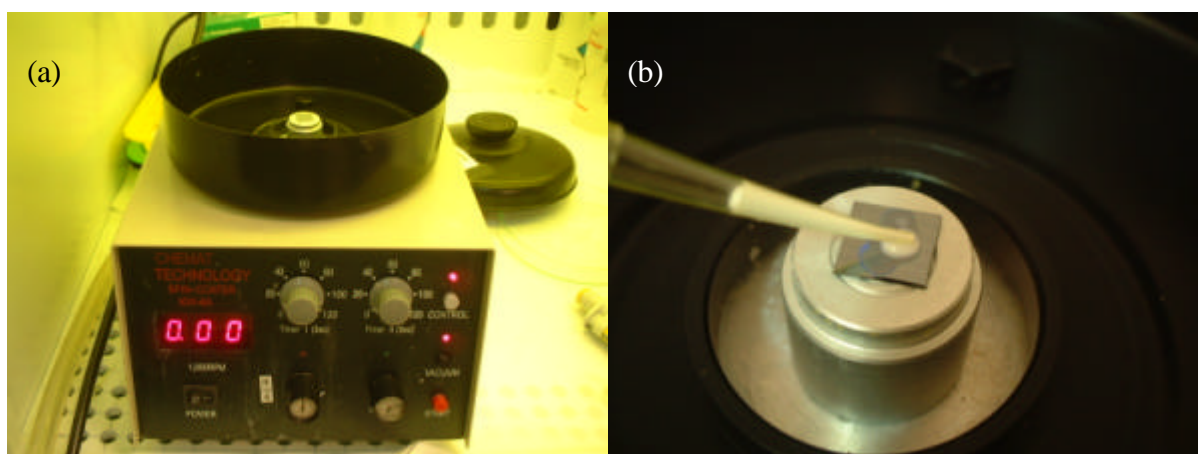


圖 3.3.3 實驗儀器圖(a) 旋轉塗佈儀 (spin-coater) ；(b) 將奈米球塗佈在基板上。

表 3.3.3：不同大小奈米球對應不同轉速

奈米球直徑 (nm)	單層轉速 (R.P.M.)	雙層轉速 (R.P.M.)
280	2800	1400
350	1800	900
440	1600	800
560	1400	700
650	1200	600
830	1000	500

3-3-4 濺鍍 (Sputtering)

將奈米球鋪在機板上之後，接下來便是將 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 磁性薄膜鍍在基板上(圖 3-3-2(c))，鍍膜的方式有許多種，在此我們選用的是磁控濺鍍儀(Sputter)。將鋪好的奈米球，靜置一天，使界面活性劑完全揮發。接著再利用磁控濺鍍法，鍍上一層 10~50 nm 厚的 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 透磁合金層薄膜於基板上。此時部分 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 透磁合金會穿透奈米有機球間規則排序的間隙而直接被蒸鍍於基板表面上，大部分則被鍍於有機分子球的表面上，實驗參數如下表所示。

表 3.3.4 ? 膜條件

真空度	工作壓力	輸出功率	輸出電流	濺? 速率
9×10^{-7} torr	1×10^{-3} torr	60 瓦特	0.18 安培	0.5 埃/秒

奈米球的溶點為 100 ，因此在? 膜的過程之中並不加熱。

3-3-5 舉離 (Lift-off)

接著依序使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)、丙酮(Actone)及甲醇有機溶劑採用舉離(lift-off)技術經超音波震洗機各盪洗 5 分鐘，便可將聚苯乙烯分子球剝離基板表面，而達到清除 polystyrene 的功能，此時便僅留下排列相當整齊的二維磁性合金點陣列薄膜。這些整齊的磁性點陣排列即是透過有機分子球模罩在基板上週期堆積所得之結構排列中所獲得的整齊空縫陣列而得的。若為單層六角密集堆結構之分子球模罩則獲得三角週期結構的奈米點陣，若奈米球模罩為雙層之三角密集堆積結構所組成則獲得二維六角週期排序的奈米點陣結構。

完成上列製程步驟即可獲得如圖 3-3-2 (d) 所示，排列相當整齊的磁性合金點單元所形成的三角形週期和六角週期陣列薄膜。這些有序磁性奈米點陣排列即是透過有機分子球在基對於顆粒太小的聚苯乙烯分子球在未塗敷到基板之前，小分子團容易凝聚在一起而形成較大的顆粒現象，若是塗佈在基板上則會形成一區一區的分佈，且易凝聚形成塊狀結構或是多層結構。對於粒徑藉於 280nm 到 550nm 的有機分子球最容易均勻地分佈在基板上，而形成單層排列。

最後經由舉離 (Lift-off) 步驟之後，所留下單層及雙層的 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 周期性陣列。將由 SEM 及 AFM 觀察其表面結構，再藉由 MFM 及 MOKE 去了解其磁性變化。

第四章 結果與討論

4-1 實驗缺陷之討論

本實驗所利用的奈米球微影術，其形成的原理是本身自組裝反應 (Self-assembly)，因此在實驗上的參數，如：基板、轉速及膜厚都會對它的排列造成影響，接下來將會分別詳細的討論：

基板的影響：

奈米球可以在任意不同的基板上形成自組裝排列，根據實驗上的發現越平整的基版所形成的週期性排列面積也就越大，在實驗上我們選用玻璃基板(B270、BK7 及 ITO)、雲母片及矽基板。實驗結果表示平整度最好的是雲母片，在來是矽基板，最後是玻璃，但由於雲母片為單晶結構，在表面上會有晶面與晶面的交疊，容易讓奈米球形呈多層排列（圖 4.1.1），較不容易控制它的層數。因此在實驗的製成上我們選擇平整度介於中間的矽基板。

轉速的影響：

轉速的快慢會決定奈米球排列的層數，較快的轉速比較容易形呈單層排列(Single Layer)，反之較慢的轉速會形呈雙層排列(Double Layer)或者是多層的結構。當轉速過快(超過 3000 轉)會讓奈米球在機板上排列產生破缺（圖 4.1.2），轉速過慢造成奈米球無法均勻的塗佈在基板上，則會形成多層排列（圖 4.1.3）。

缺陷(Defect)的討論：

本實驗所利用的奈米球微影術，是自組裝反應，因此在製成上會有一些不可控制的因素，會有一些微少的缺陷，而缺陷的形成原因是由於奈米球排列不夠緻密所造成，如圖所示其缺陷可以視為二維的奈米線（圖 4.1.4）。

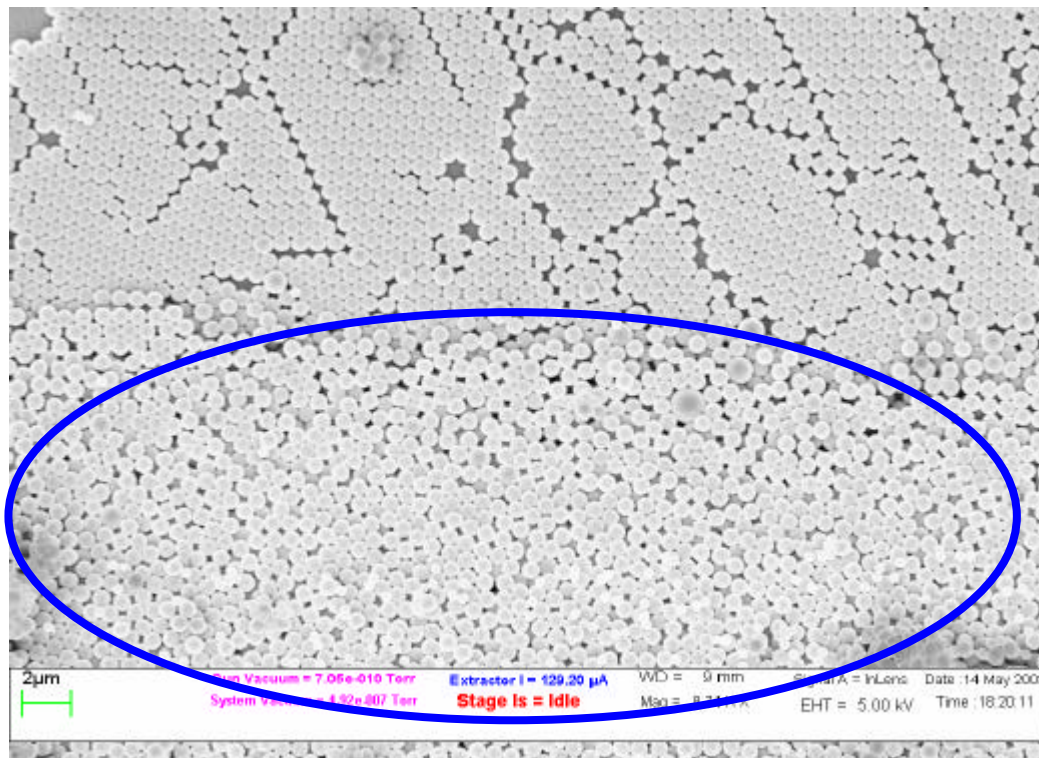


圖 4.1.1 奈米球在雲母片上形成多層結構

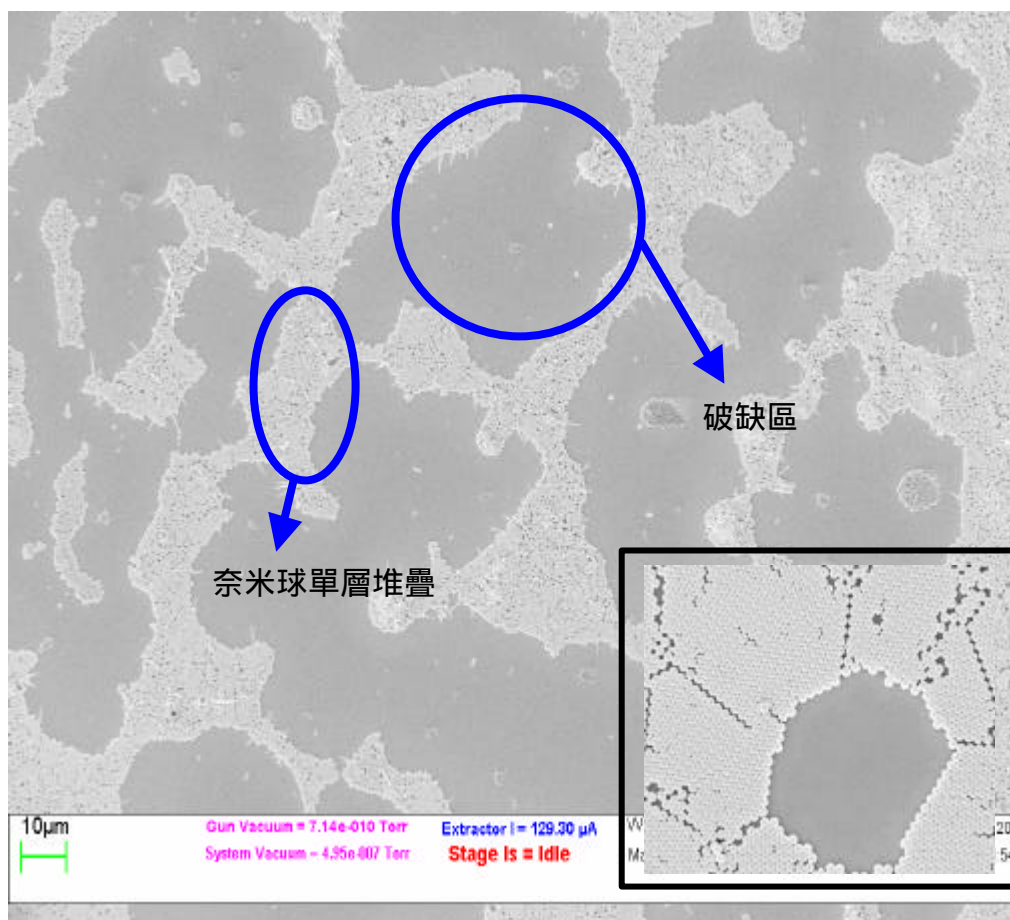


圖 4.1.2 當轉速過快時，所造成的破缺行為

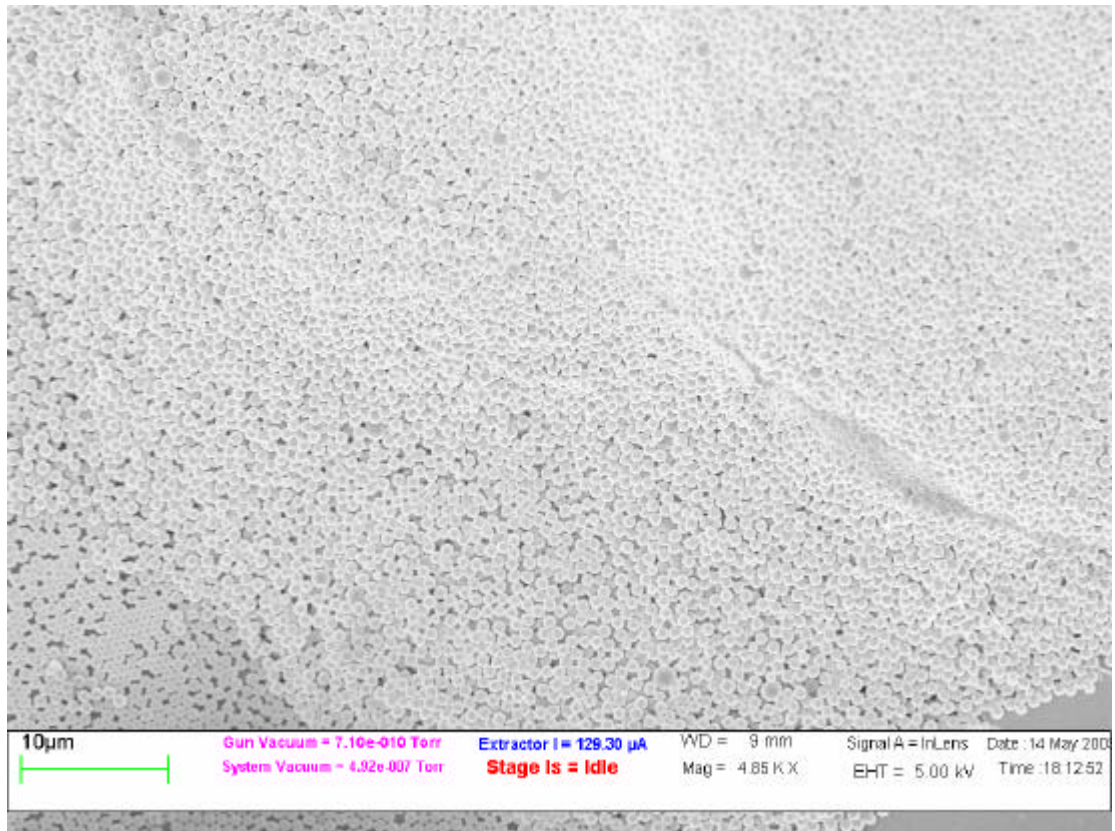


圖 4.1.3 當轉速過慢時，所造成奈米球堆疊成多層

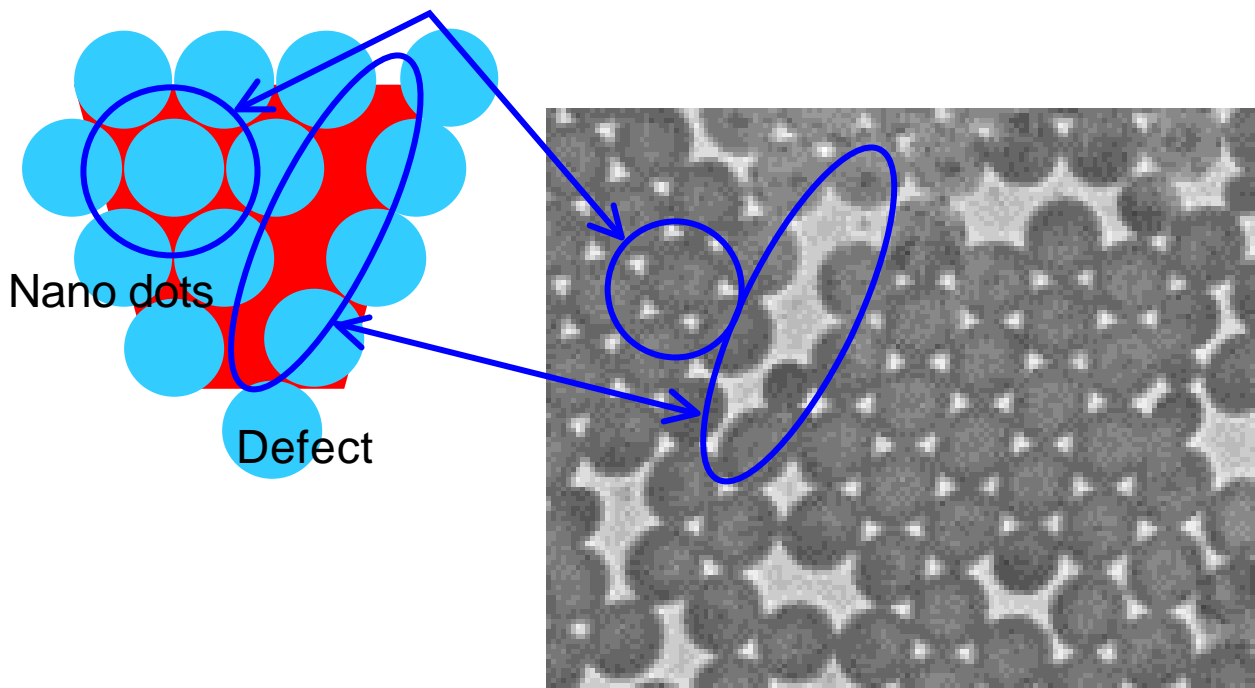


圖 3.4.4 奈米球沒有完全緊密的排列，所形成的缺陷

光學顯微鏡的分析：

在將奈米球塗佈在基板的過程中，由於奈米球的尺寸過小，如果了解奈米球在基板上是否整齊排列，大多需利用 SEM 去觀察。利用 SEM 觀察樣品較費時且容易改變樣品本身的性質，其原因是奈米球本身不導電，再利用 SEM 觀察時需？上一層導電層。為了容易觀察到奈米球排列的整齊與否，我們在實驗上選用光學顯微鏡，利用光學顯微鏡的方便觀察以及不會破壞樣品性質的特性，讓我們更容易找到奈米球排列的最佳參數。由於光學顯微鏡的解晰度是在 800 奈米左右，尺寸小於 800 奈米以下，光學顯微鏡則不易觀察，因此我們選用直徑為 830 奈米的球，作為觀察的對象(圖 4.1.5)。從圖中我們可以觀測到，在放大倍率小於 100 倍時，較無法直接觀察到奈米球的形狀，放大倍率在 100 倍時，可以大略的看到奈米球的幾何形狀，由於受到光學顯微鏡極限的限制，雖不可明顯的觀察奈米球，但我們可以藉由其趨勢去瞭解到奈米球是否排列整齊，利用光學顯微鏡我們可以有效且立即的去控制奈米球所排列的是否平整，由於奈米球會吸收光源，因此不同的排列層數有不同的吸收度，以單層來說所見到的是叫接近光源的顏色，若層數較多所見到的顏色較深，若層數過多時甚至會變成黑色，因為所有的光都被吸收；若以雙層來說，所見到的顏色為紅色，如圖 4.1.5(a)所示圖中紅色區域為雙層結構，因此我們也可以利用光學顯微鏡判斷奈米球排列成單層或雙層，最後在利用電子束顯微鏡做比照。

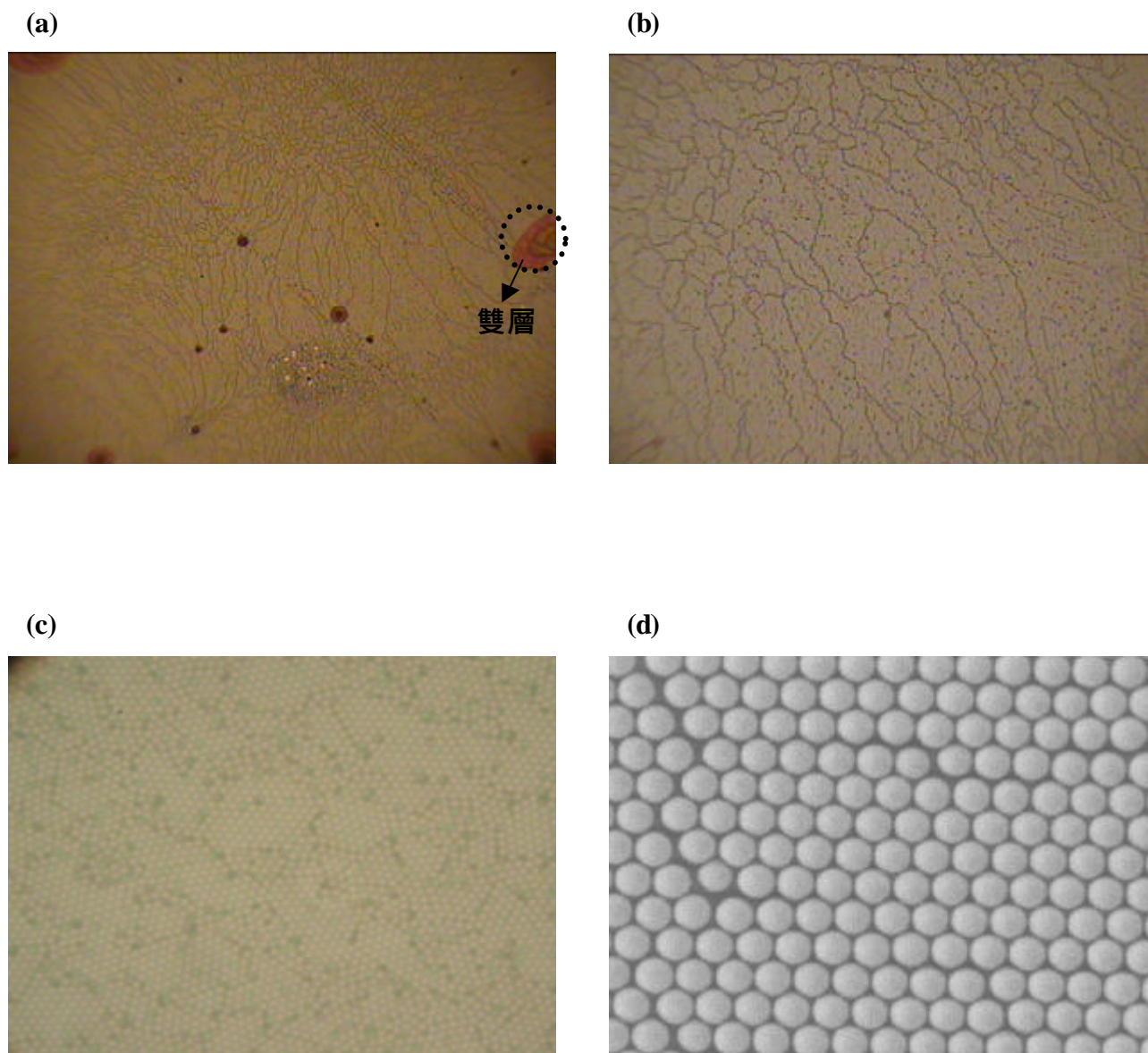


圖 4.1.5 在光學顯微鏡下，所觀察到奈米球的排列行為，(a) 顯微鏡放大倍率為：20 倍；(b) 顯微鏡放大倍率為：50 倍；(c) 顯微鏡放大倍率為：100 倍；(d)在電子束顯微鏡下所觀測到之圖形

4-2 結構分析

由圖 4.2.1 示意奈米球以週期性的方式排列，形成一種自組裝性的蝕刻遮罩，舉離奈米球後所留下的單層及雙層週期性排列的奈米粒子，由圖 4.2.1(C)、(F)所示，單層及雙層的奈米陣列是由直徑 $D = 650, 560, 440, 350, 280 \text{ nm}$ 的奈米球所製造而成。每一個奈米陣列的構造是藉由原子力顯微鏡 (AFM) 及電子束顯微鏡 (SEM) 所分析， a ：指每一個奈米粒子的直徑， d ：只奈米粒子的高度， r ：奈米粒子之間的距離。圖 4.2.2 表示單層及雙層的理论圖形，藉由理論計算我們可以估計出鎳鐵粒子在二維空間中的大小，並由奈米求直徑與粒子大小關係式，單層式子 4-1-2 及雙層式子 4-1-4 可得到的數值，單層粒子大小大約為奈米球直徑的四分之一，雙層約為七分之一。

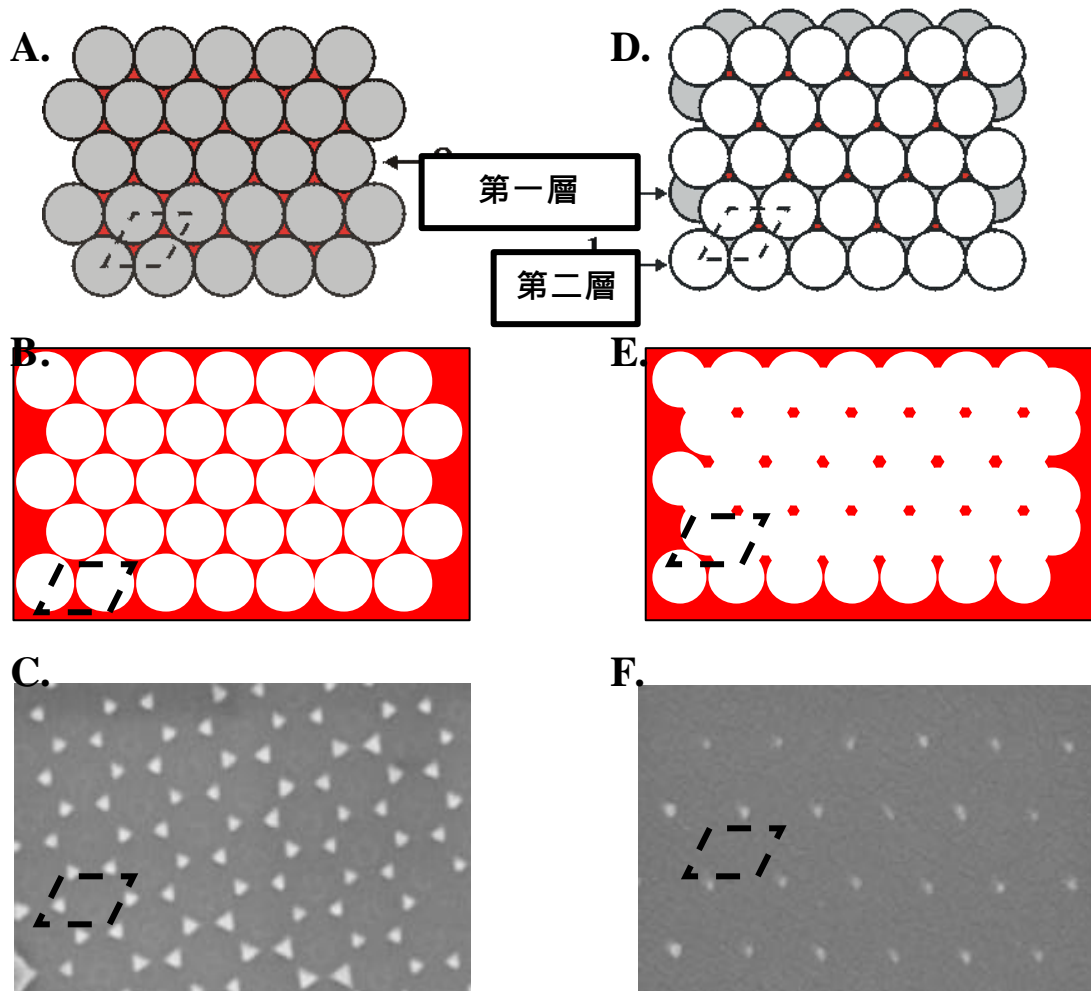


圖 4.2.1 單層及雙層奈米球蝕刻遮罩示意圖，(A)單層蝕刻遮罩，虛線表示一個單位晶包(unit cell)，灰色球表示第一層奈米球；(B) 單層週期性陣列，每個單位晶包內有 2 個奈米點；(C) $3 \times 4 \mu\text{m}$ 單層週期性陣列的 SEM 影像，奈米球直徑 $D = 560\text{nm}$ ，膜厚 $d_{\text{sl}} = 50\text{nm}$ ；(D) 雙層蝕刻遮罩，白色球表示第二層奈米球；(E) 雙層週期性陣列，每個單位晶包內有 1 個奈米點；(F) $3 \times 4 \mu\text{m}$ 雙層週期性陣列的 SEM 影像，奈米球直徑 $D = 560\text{nm}$ ，膜厚 $d_{\text{sl}} = 50\text{nm}$

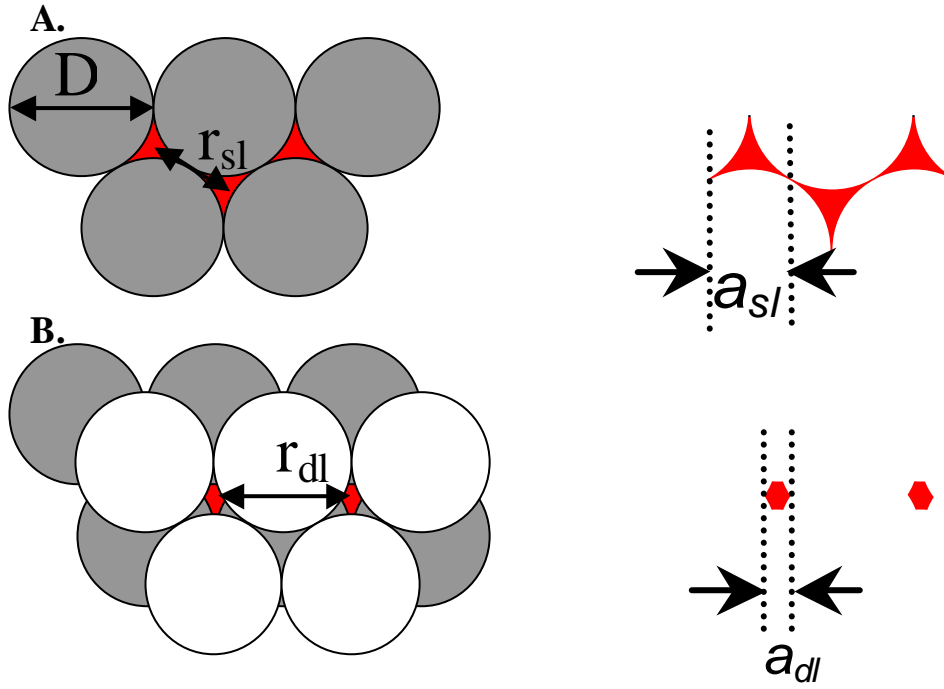


圖 4.2.2 單層及雙層奈米球之理論計算值(A)奈米球直徑為 D , r_{sl} : 單層奈米粒子之距離 , a_{sl} : 單層奈米粒子之直徑 ; (B) r_{dl} : 雙層奈米粒子之距離 , a_{dl} : 雙層奈米粒子之直徑

若奈米球直徑為 D 且為單層排列, 奈米粒子之距離為 r_{sl} 則有下列關係式 :

$$r_{sl} = \frac{1}{\sqrt{3}} D \quad 4-1-1$$

單層奈米粒子直徑為 a_{sl} , 與 D 的關係式為 :

$$a = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \quad 4-1-2$$

若為雙層排列，奈米粒子之距離為 r_{dl} 則有下列關係式：

$$r_{dl} = D \quad 4-1-3$$

雙層奈米粒子直徑為 a_{dl} ，與 D 的關係式為：

$$a = \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \quad 4-1-4$$

由 4.1.2 及 4.1.4 式可計算出，單層及雙層奈米粒子之間距離 a ，分別是 a_{sl}

$\frac{1}{4}D$ ， $a_{dl} = \frac{1}{7}D$ ，表 4.2.1 為理論計算與實驗結果之比較。

表 4.2.1 單層及雙層奈米粒子直徑，實驗值與理論值之比較

理論值			實驗值		
奈米球直徑 $D(\text{nm})$	單層奈米粒子直徑 $a_{sl}(\text{nm})$	單層奈米粒子之距離 $r_{sl}(\text{nm})$	雙層奈米粒子直徑 $a_{dl}(\text{nm})$	單層奈米粒子直徑 $a_{sl}(\text{nm})$	雙層奈米粒子直徑 $a_{dl}(\text{nm})$
650	163	375	93	170	120
560	140	323	80	150	100
440	110	254	63	130	80
350	90	202	50	110	70
280	70	162	40	90	60

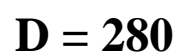
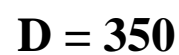
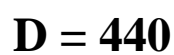
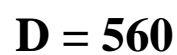
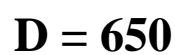
單層週期性陣列 (Structure of Single-Layer Periodic Arrays)

利用具有自組裝特性的聚苯乙烯奈米球，致密的排成單一層的週期性結構，可視為一種高分子材料的遮罩，圖 4.2.3 為直徑 650、560、440、350nm 的奈米球大面積且均勻的排列在矽基板上之 SEM 影像，在利用濺鍍方式，在高真空下鍍上一層磁性合金 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$)，磁性合金會均勻的覆蓋整層的奈米球上，並且通過球與球的三角形縫隙中沈積在基板上，接下來再利用二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 將奈米球舉離，舉離奈米球後所留下的便是在空隙中所沈積的磁性合金，圖 4.2.4 為單層週期性排列且沒有缺陷的 SEM 影像。

我們可以明顯的看出，奈米球微影術可以製造出大面積且沒有缺陷的單層週期性奈米陣列，圖 4.2.5 的幾何圖形可以定義出奈米陣列的理論形

狀,並清楚的描繪單層奈米陣列在二為空間中的排列,圖 4.2.6 顯示在 AFM 下所測量到一系列的單層奈米陣列的表面形貌,此奈米陣列是利用奈米球直徑為 650, 560, 440, 350, 280 nm 所製造,磁性合金的厚度為 50 nm。

表 4.2.1 所示,利用 AFM 所測量到的 a, b, r 的實驗數據與理論對照,所測量的位置由圖 4.2.6 中的橫線所示,從表 4.2.1 中我們可以看出單層奈米陣列尺寸的整體表現,所測得的最小的尺度為 90nm。在這之中我們的到四點結論 (一) 可藉由奈米球的直徑, D , 有系統的調整奈米粒子的大小, a_{SL} , (二) 奈米粒子高度, b_{SL} , 可藉由所濺鍍的磁性合金所控制且不影響 a_{SL} , (三) 奈米粒子之間的距離 r_{SL} , 也可藉由奈米球直徑 D 做有系統的調整, (四) 奈米粒子會隨著奈米球的變小, 而從三角形轉變成圓形。



39

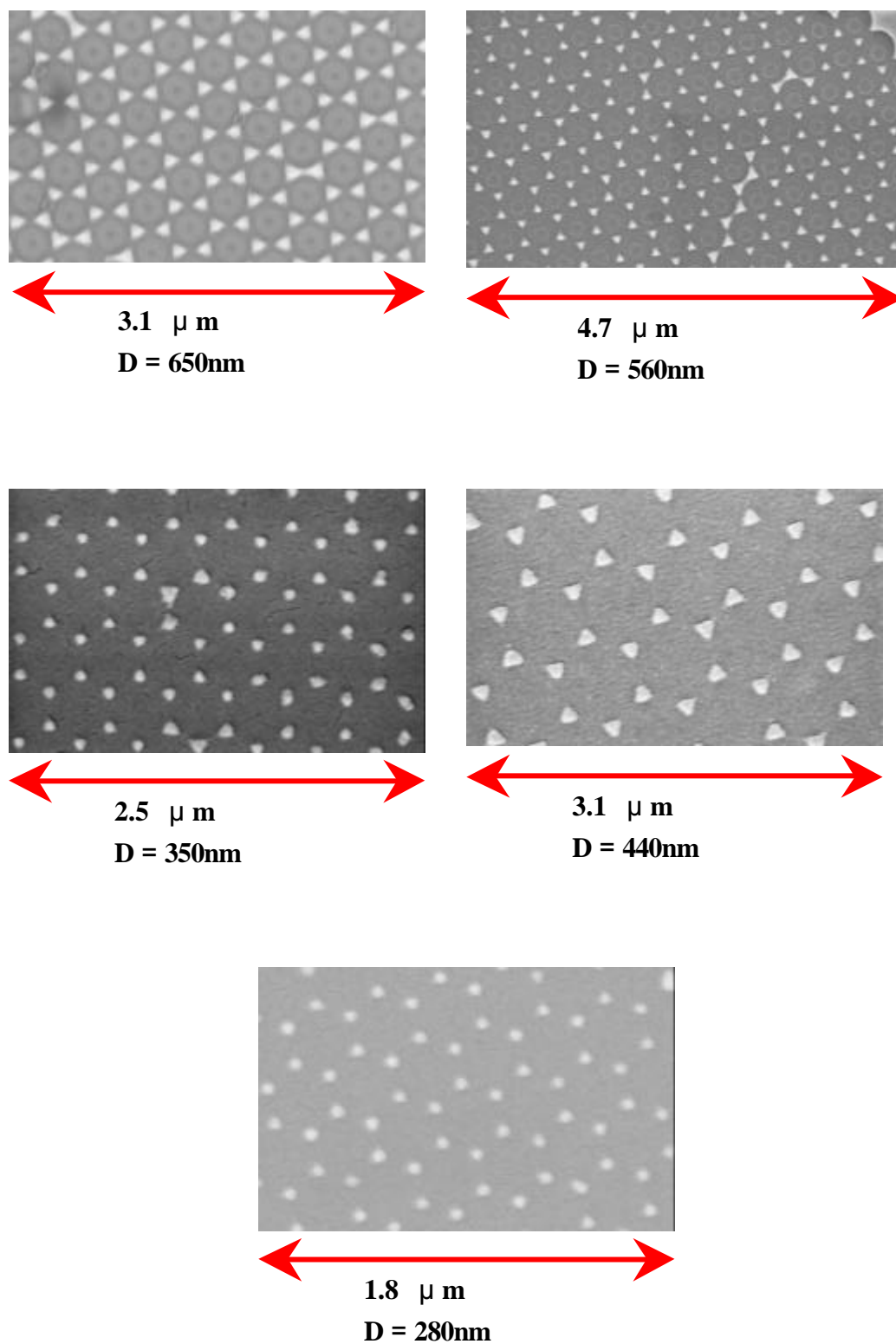


圖 4.2.4 直徑為 650、560、440、350、280nm 的奈米球，舉離於基板後所留下的單層週期性陣列之 SEM 影像

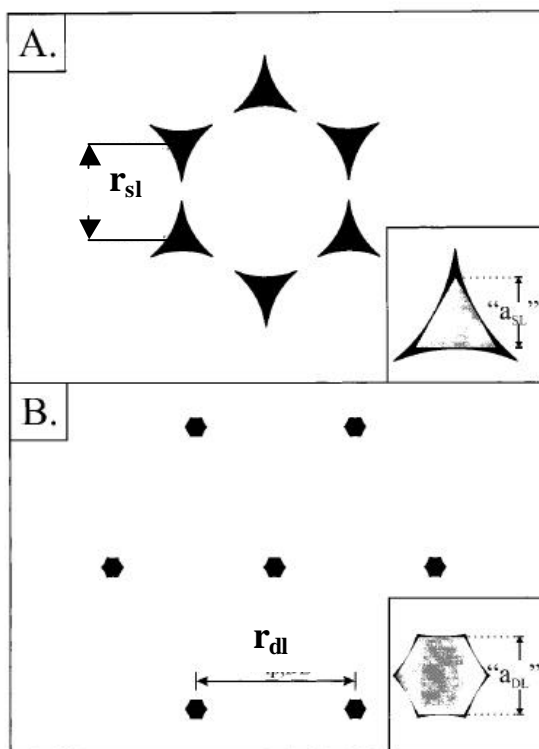


圖 4.2.5 奈米粒子理論計算之示意圖 (A) 單層奈米陣列; (B) 雙層之奈米陣列, 利用單層奈米球當作遮罩, 所留下的空隙可視為一正三角形, r_{sl} 代表兩三角形間的距離, a_{sl} 代表三角形的高, 其關係式為: $r_{sl} = D/\sqrt{3} = 0.577D$, $a_{sl} = (3/2)(\sqrt{3} - 1 - 1/\sqrt{3})D = 0.233D$ 。利用雙層奈米球當作遮罩, 所留下的空隙可視為一正六角形, r_{dl} 代表兩六角形的距離, a_{dl} 代表六角形的高。其關係式為 $r_{dl} = D$, $a_{dl} = (\sqrt{3} - 1 - 1/\sqrt{3})D = 0.155D$

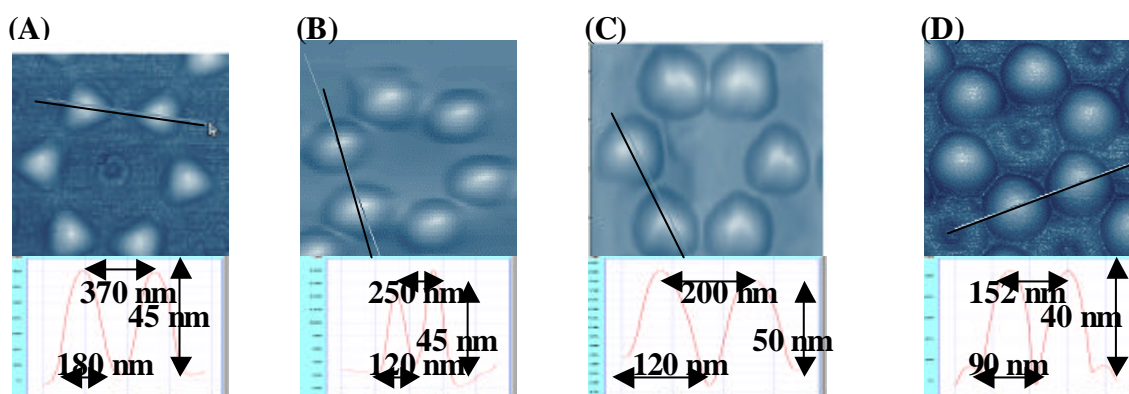


圖 4.2.6 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM 圖, (A) 奈米球直徑 $D = 650 \text{ nm}$, 奈米粒子直徑 $a_{sl} = 180 \text{ nm}$, 兩點間距離 $r_{sl} = 370 \text{ nm}$, 奈米粒子高度 $d_{sl} = 45 \text{ nm}$; (B) $D = 440 \text{ nm}$, $a_{sl} = 120 \text{ nm}$, $r_{sl} = 250 \text{ nm}$, $d_{sl} = 45 \text{ nm}$; (C) $D = 350 \text{ nm}$, $a_{sl} = 120 \text{ nm}$, $r_{sl} = 200 \text{ nm}$, $d_{sl} = 50 \text{ nm}$; (D) $D = 280 \text{ nm}$, $a_{sl} = 90 \text{ nm}$, $r_{sl} = 152 \text{ nm}$, $d_{sl} = 40 \text{ nm}$

經由 AFM 所測量出來的結果，我們可以得到每個奈米粒子的粒徑 a_{sl} ，我們發現尺寸越大的球所製造的奈米粒子大小越接近理論值，尺寸越小的球所製造的奈米粒子所量到的大小誤差較大，因此我們推測有兩種原因所造成，(一) 當奈米球越小，則球的表面積越大，當聚苯乙烯奈米球靠在一起時，則容易聚合在一起，因此所剩的空隙也就越小；(二) 另一種原因是，原子力顯微鏡的誤差，由於探針的大小大約為 30 ~ 50 奈米，因此當奈米粒子尺寸越小，所測量到的誤差也就越大。

為了更精確的確定奈米粒子的大小，我們利用電子束顯微鏡去測量，所測得的結果如圖 4.2.7，其結果發現，所測得的奈米粒子大小較接近理論值。

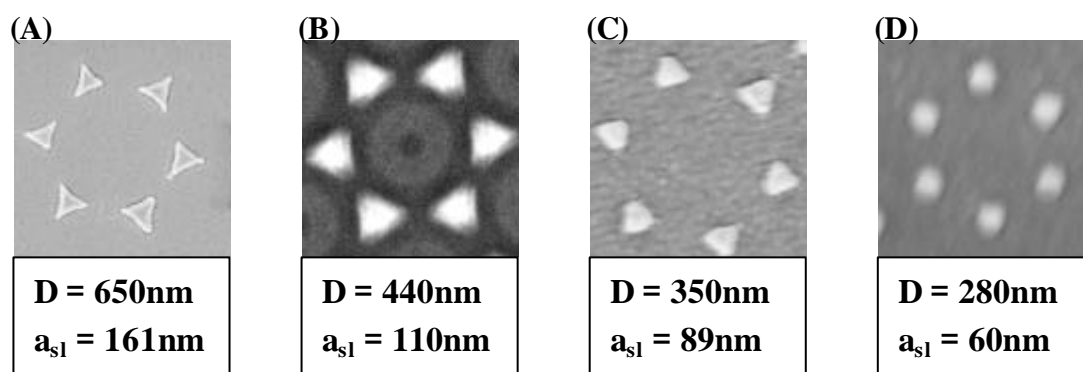


圖 4.2.7 單層 $Ni_{80}Fe_{20}$ 奈米陣列之 SEM 圖，(A) 奈米球直徑 $D = 650$ nm，奈米粒子直徑 $a_{sl} = 161$ nm；(B) $D = 440$ nm， $a_{sl} = 110$ nm；(C) $D = 350$ nm， $a_{sl} = 89$ nm；(D) $D = 280$ nm， $a_{sl} = 60$ nm。

雙層週期性陣列 (Structure of Double-Layer Periodic Arrays)

利用不同奈米球濃度以及不同的轉速，可以將奈米球以雙層的堆疊方式排列在基板上，利用這種有別於單層結構排列奈米球遮罩，待鍍上金屬後，舉離奈米球可得到周期性排列的奈米陣列(圖 4.2.8)。由於雙層結構比起單層結構較不易形成大面積的排列，因此在磁性的討論，主要以單層為主。

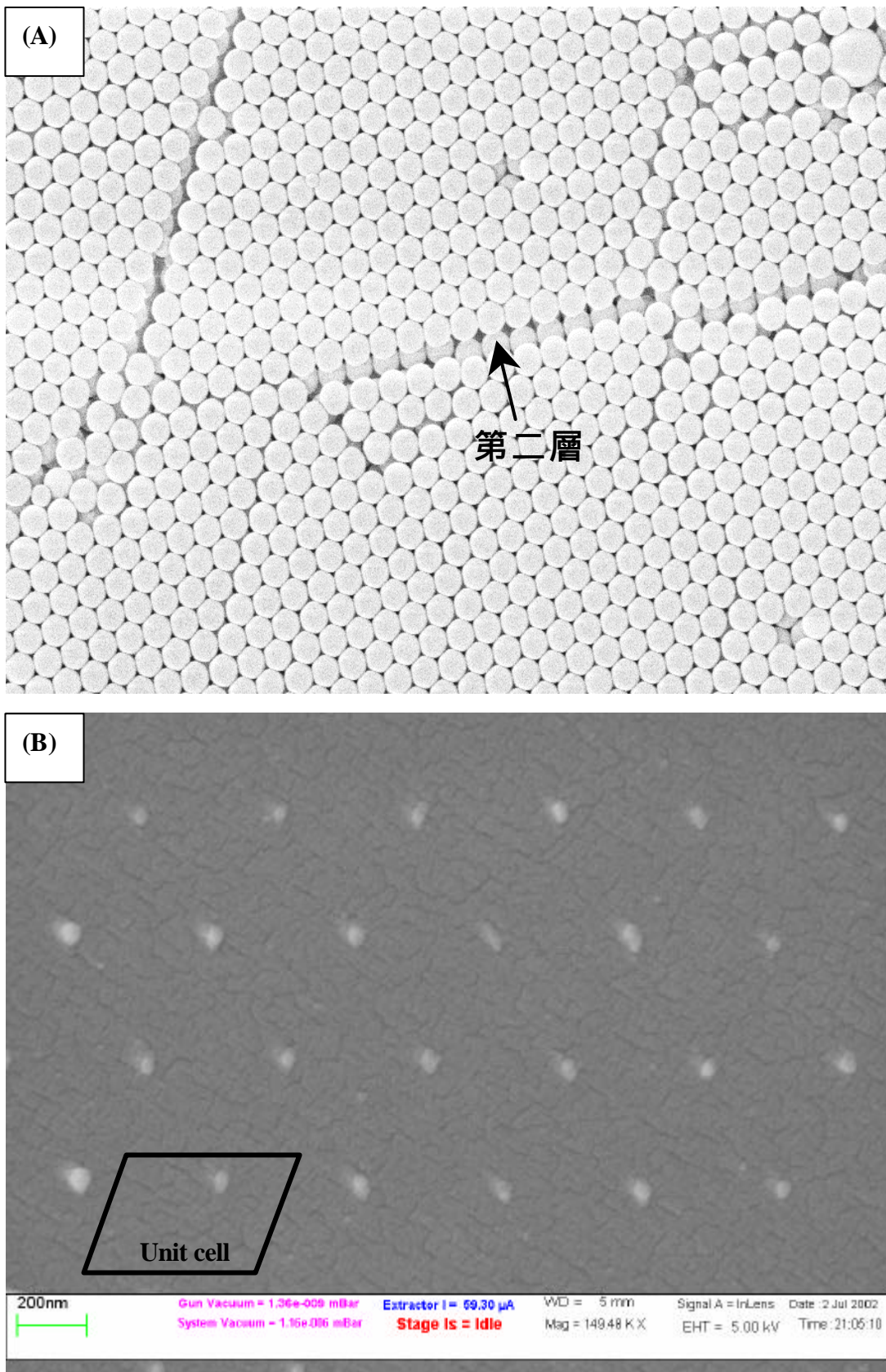


圖 4.2.8 奈米球直徑為 440nm，(A) 以雙層的排列方式排列在矽基板上；(B) 舉離奈米球後所形成的雙層周期性陣列

4-3 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 MFM 分析

本實驗利用 NTMDT P47 之原子力顯微鏡做表面影像的掃描，並利用？上磁性物質(Co)的探針去做樣品磁性的分析，首先將？上磁性物質的探針，沿著探針的方向磁化圖 4.3.1(a)，再將樣品放在自製的樣品座上，座子兩邊固定兩塊 NdFeB 磁鐵，中心磁場為 1500 Oe，沿著樣品的方向將樣品磁化圖 4.3.1(b)，將磁化過後的樣品放置原子力中掃描。

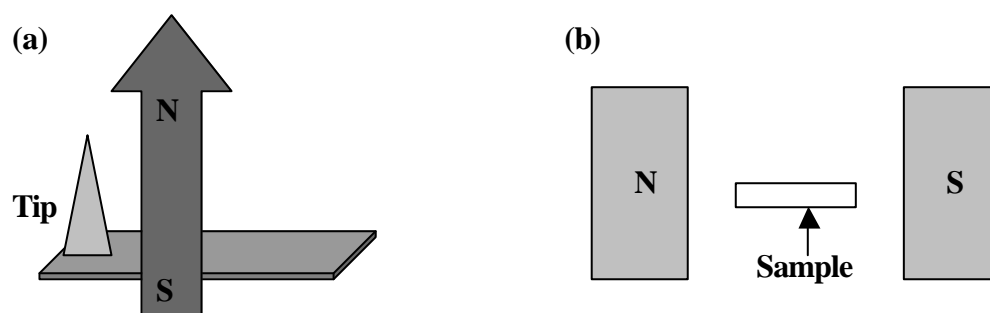


圖 4.3.1 磁化探針及樣品示意圖(a) 將具有磁性的探針，沿著探針的方向外加一個磁場，使探針沿著外加場方向磁化；(b) 在平行樣品膜面外加一個 1500 Oe 的外加場，使樣品隨著外加場磁化

磁力顯微鏡掃描可分為兩個步驟，(一) 利用探針在表面以固定的振幅輕敲，以描繪樣品表面的形貌；(二) 探針掃完表面後，再回到初始下針處，並將探針舉離一定的高度 Z ，使的樣品與探針分開，再使探針掃描跟第一步相同的路徑，便可得到樣品的磁性分佈。

根據樣品本身的高度，我們改變不同的 Z ，圖 4.3.2 為單層奈米陣列， $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{sl} = 180 \text{ nm}$ ， $d_{sl} = 30$ ，上圖為樣品表面形貌，下圖為樣品磁區分佈情況，右圖則是樣品縱面圖。圖 4.3.3 及圖 4.3.4 分別是奈米球直徑 440nm、350nm 所形成的單層奈米陣列的磁區分佈。

藉由磁力顯微性所測量的結果發現，鎳鐵奈米粒子的磁區隨著尺寸的大小而有所變化，當尺寸為 160nm 時，MFM 的影像顯示中間為亮點，旁邊包圍的為暗點的磁區排列，當尺寸縮小到 100nm 以下，則 MFM 的影像較不明顯。

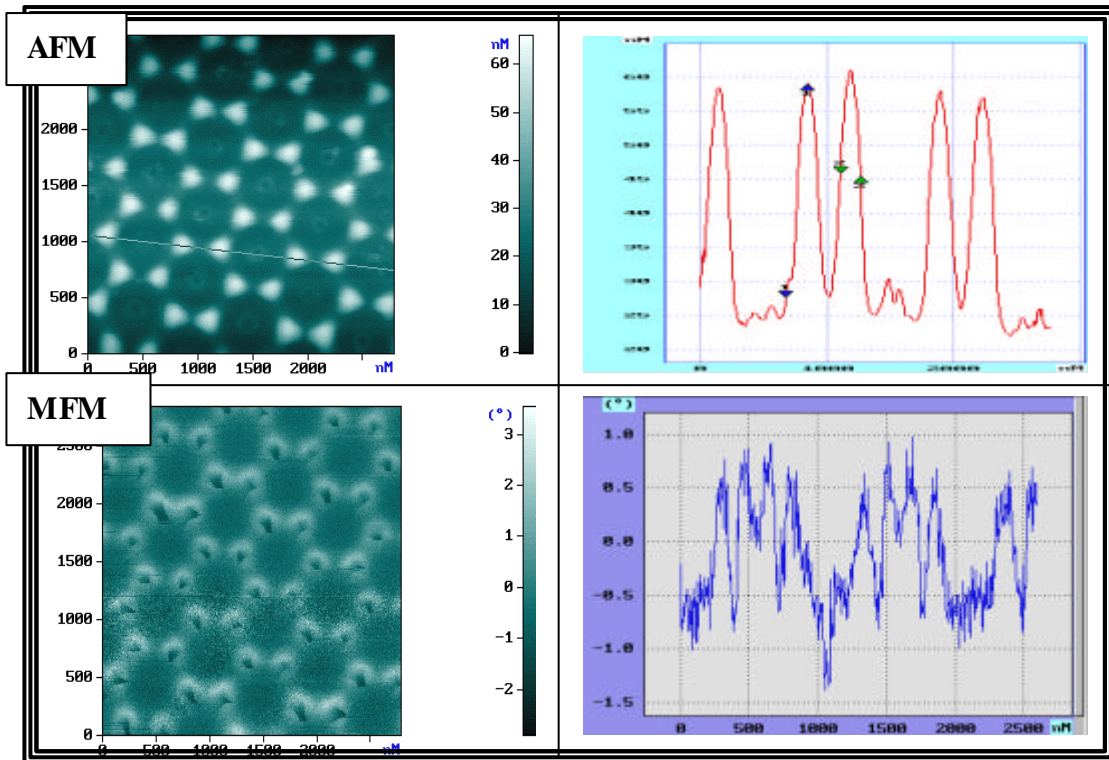


圖 4.3.2 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$

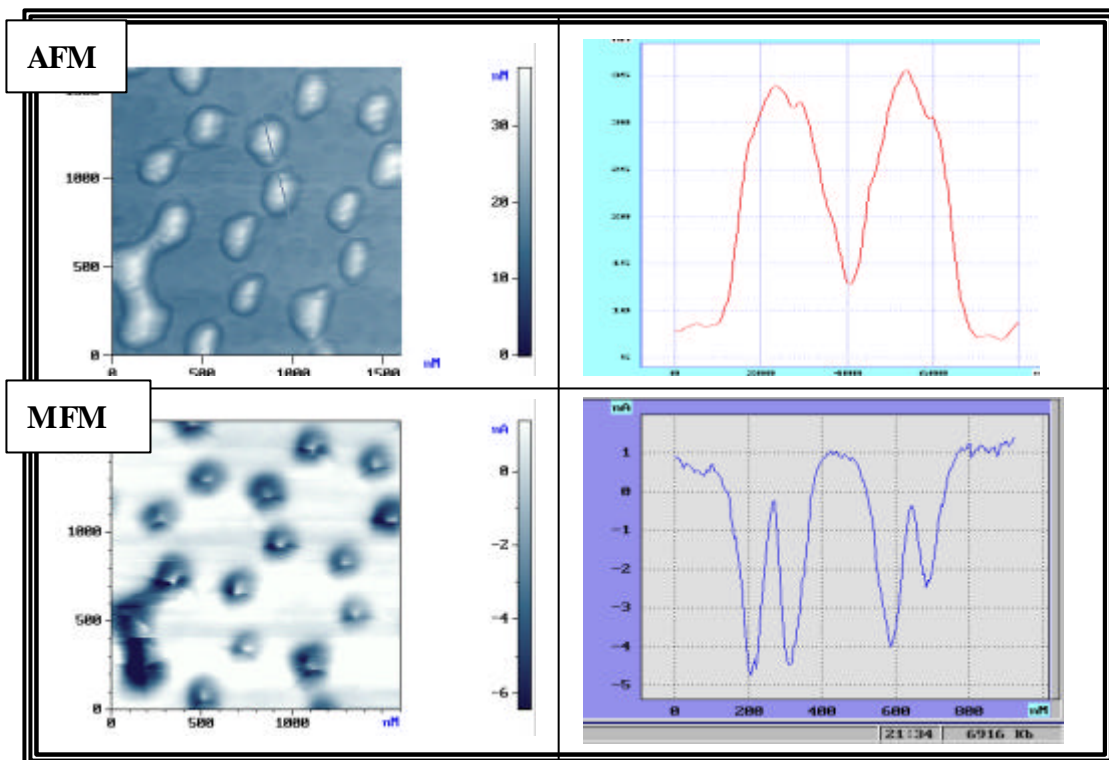


圖 4.3.3 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 560 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 150 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$

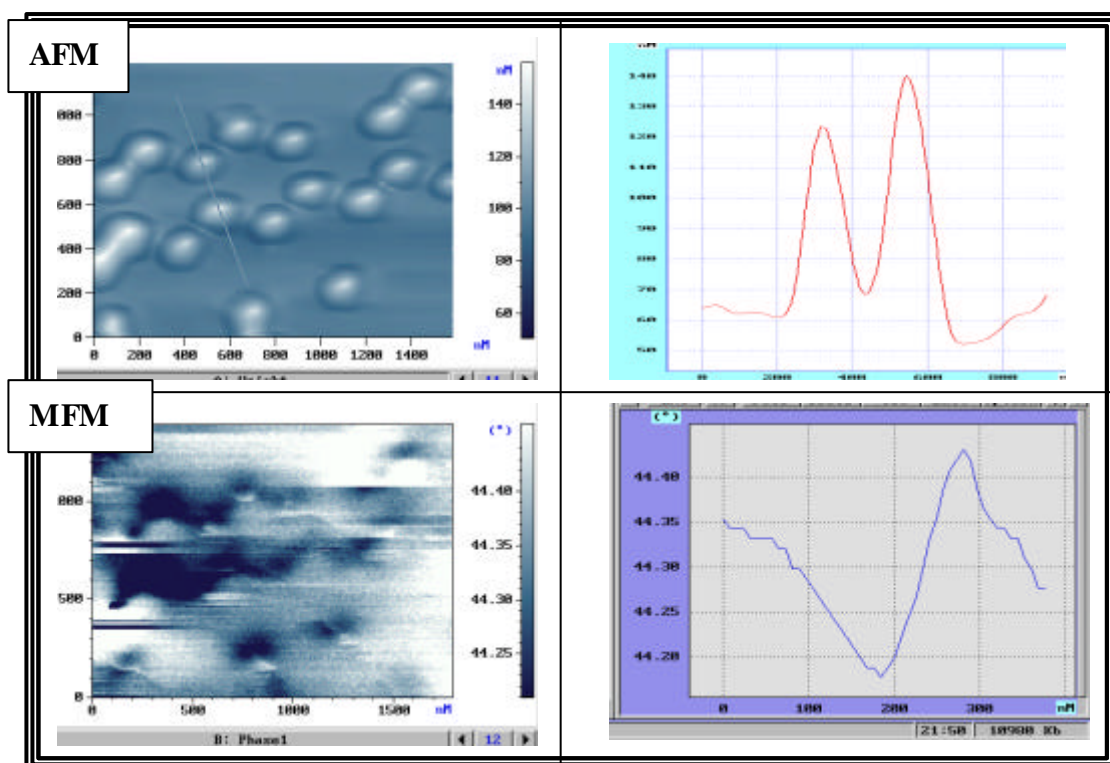


圖 4.3.4 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 440 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 130 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$

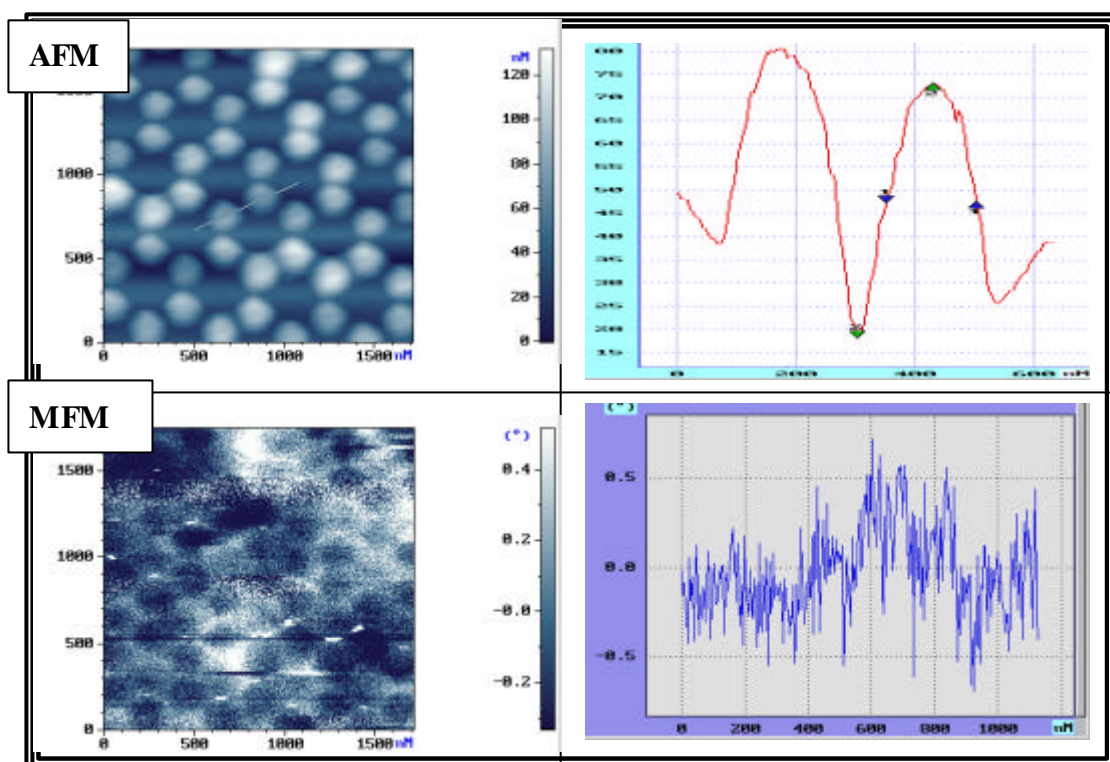


圖 4.3.5 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 350 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 110 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$

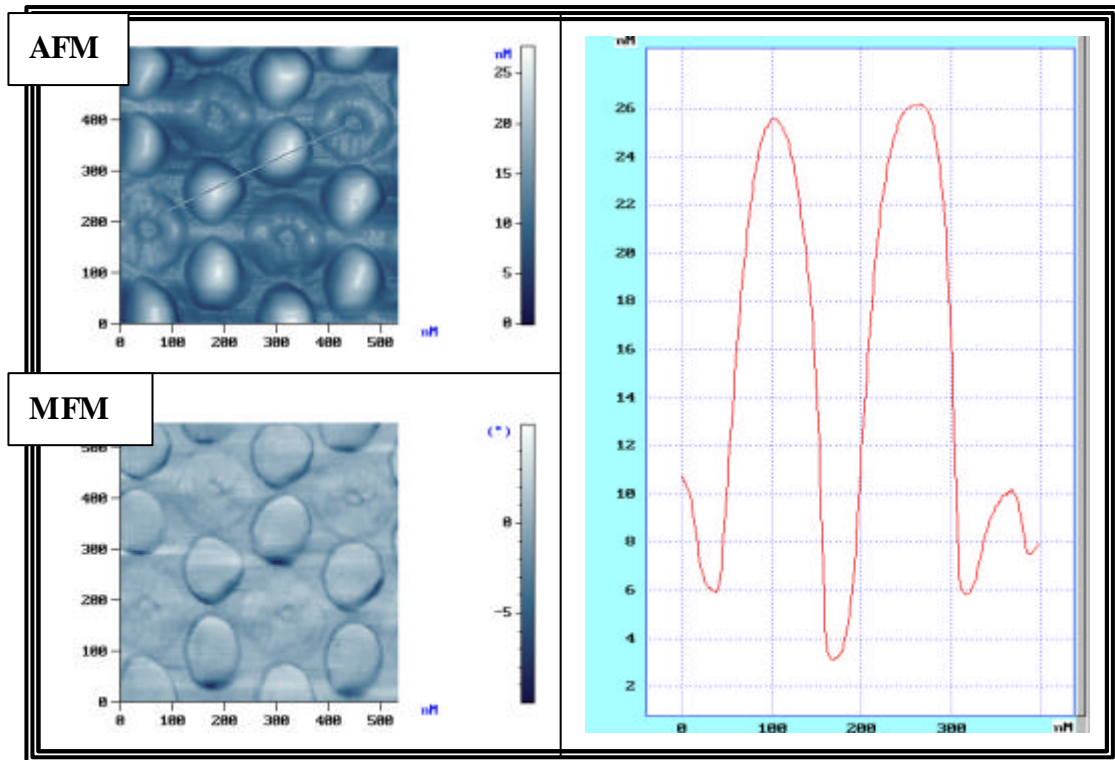


圖 4.3.6 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 280 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 90 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 30$

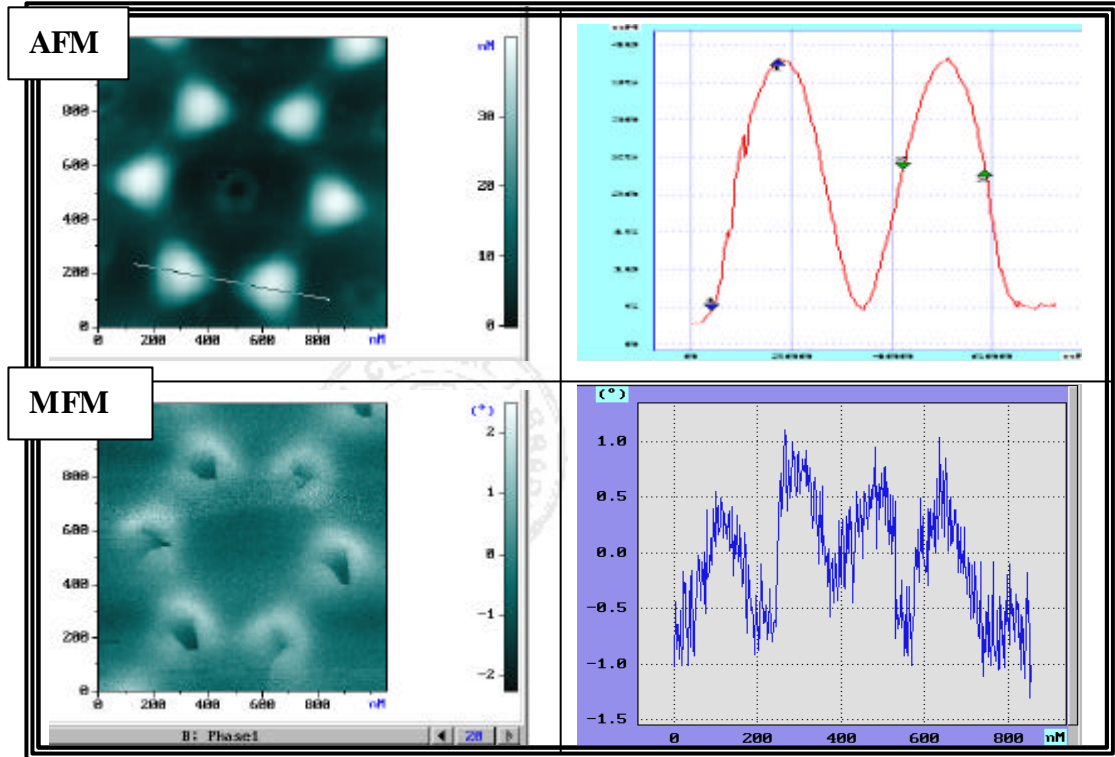


圖 4.3.7 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 40$

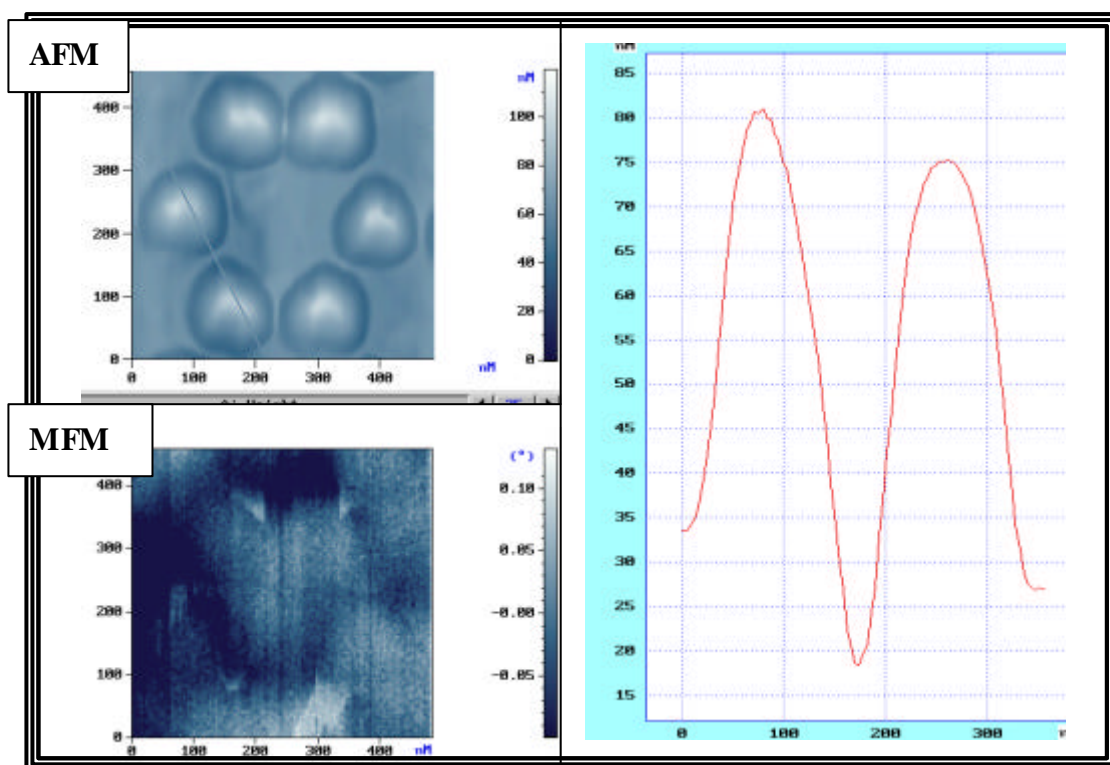


圖 4.3.8 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 350 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 110 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 50$

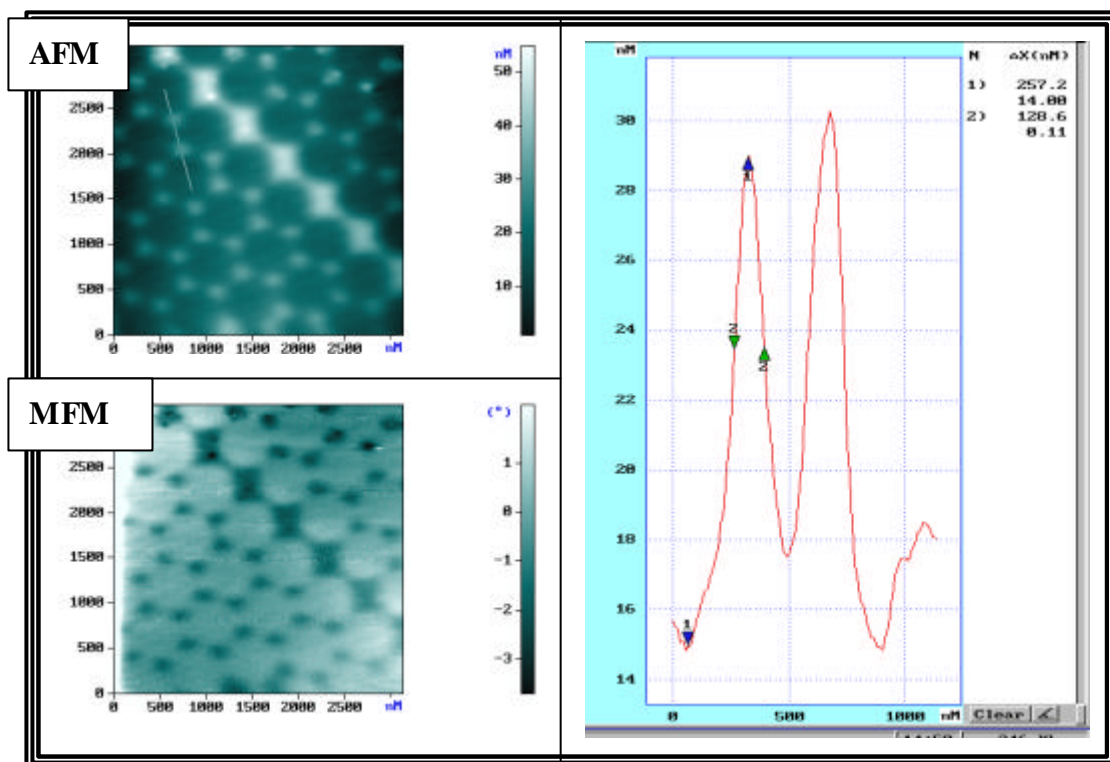


圖 4.3.9 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 350 \text{ nm}$ 。 $a_{\text{sl}} = 110 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 20$

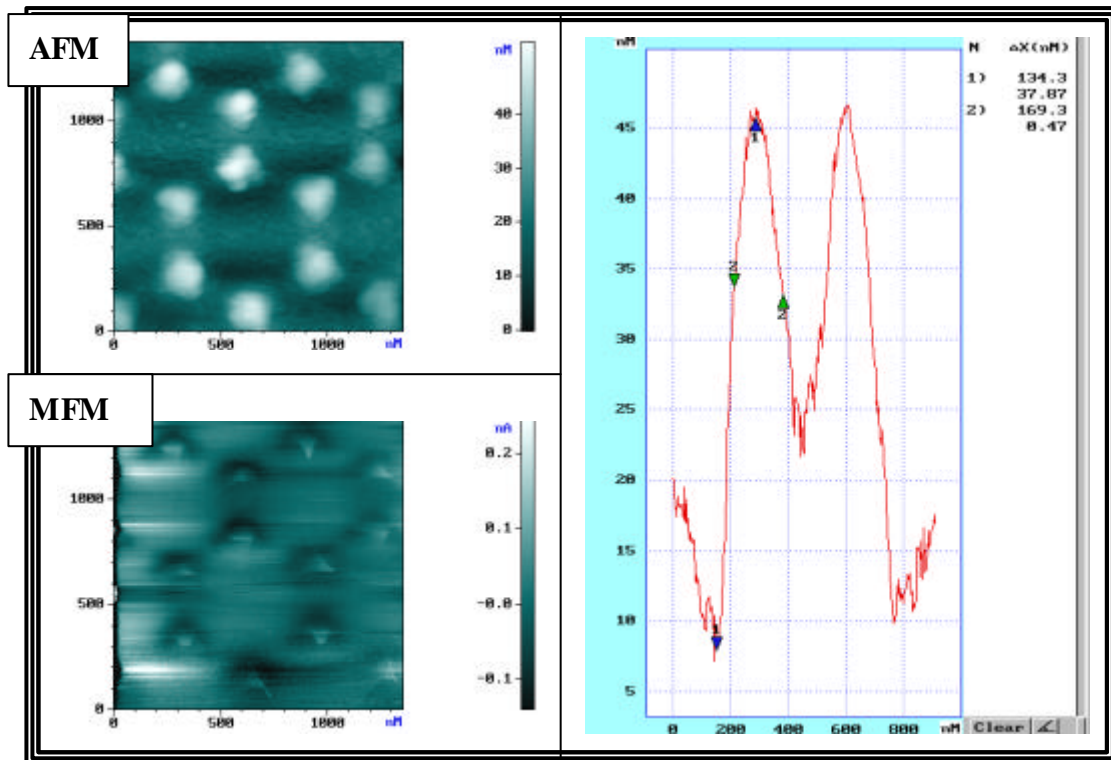


圖 4.3.10 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 160 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 30$

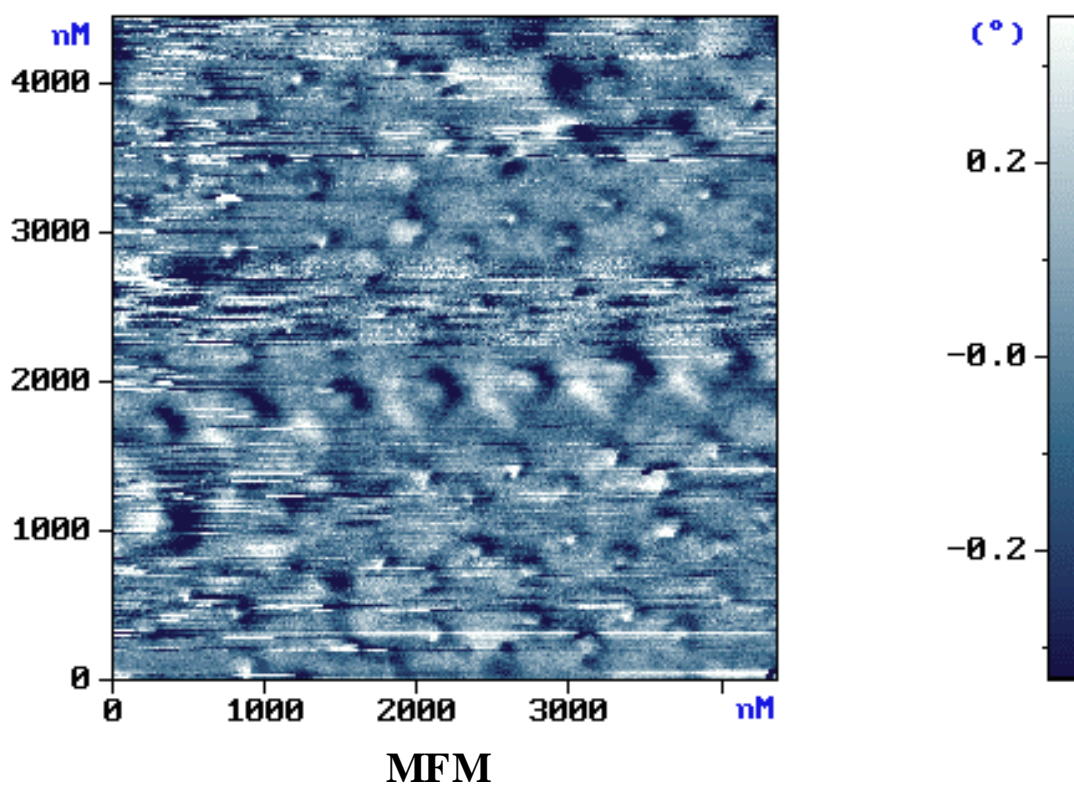
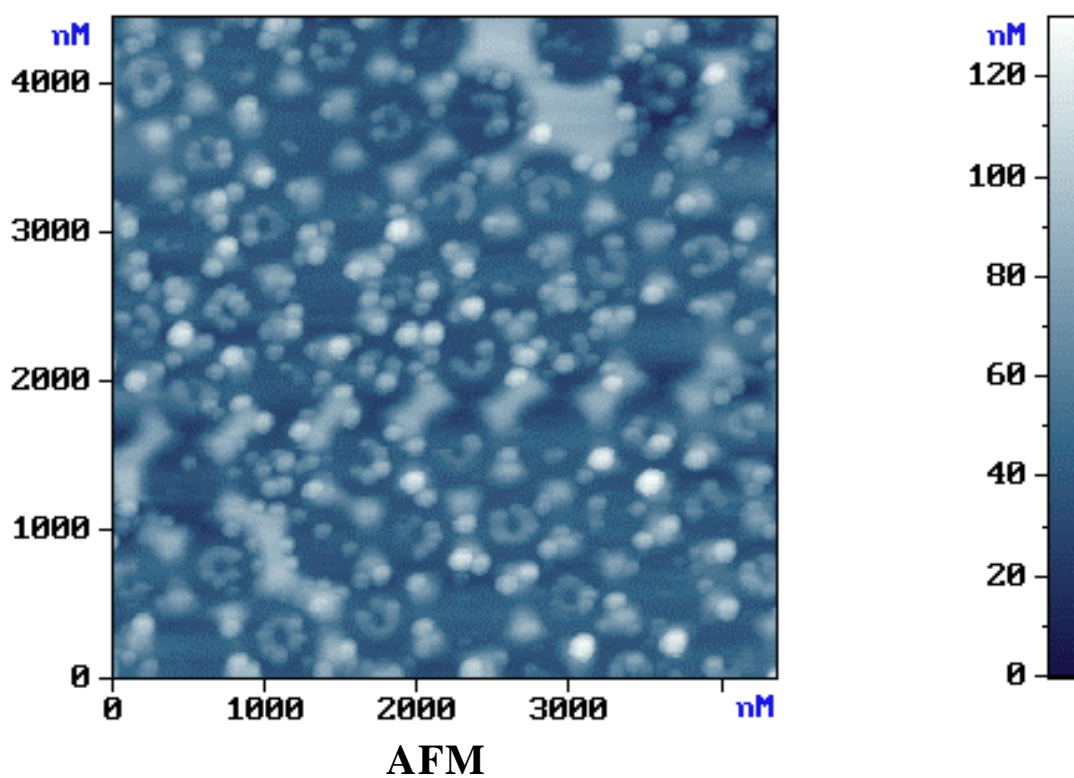


圖 4.3.11 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 10$

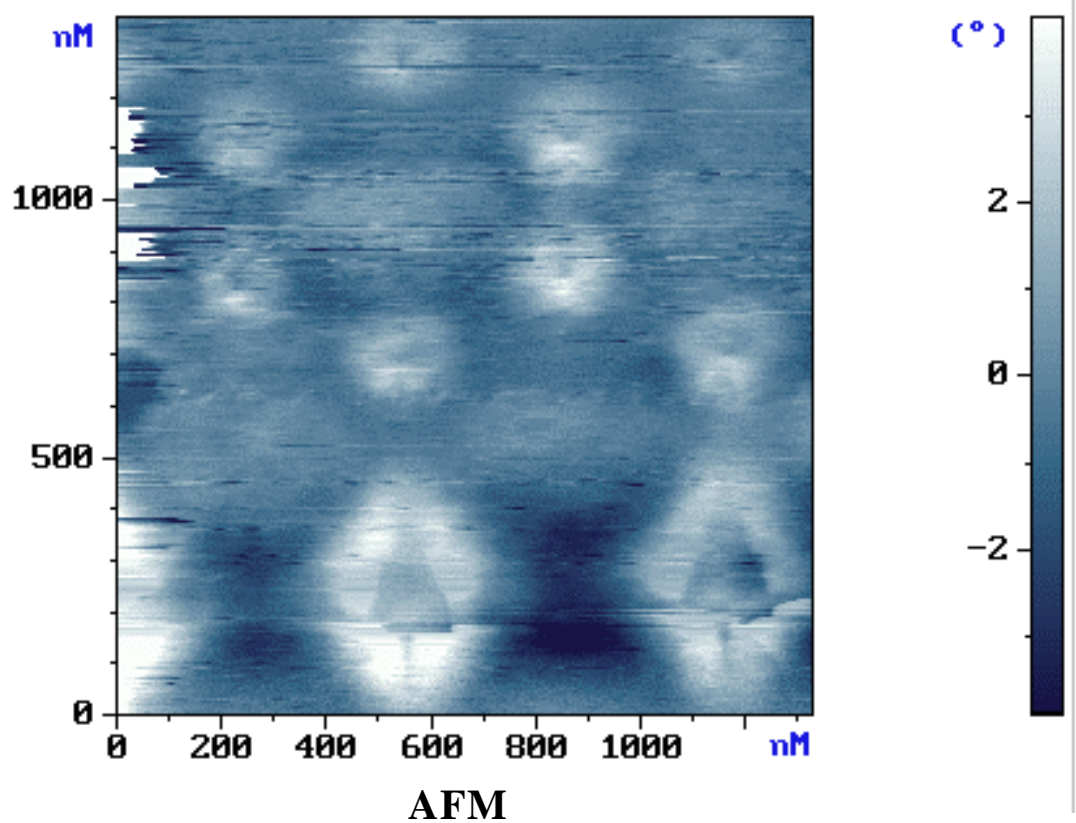
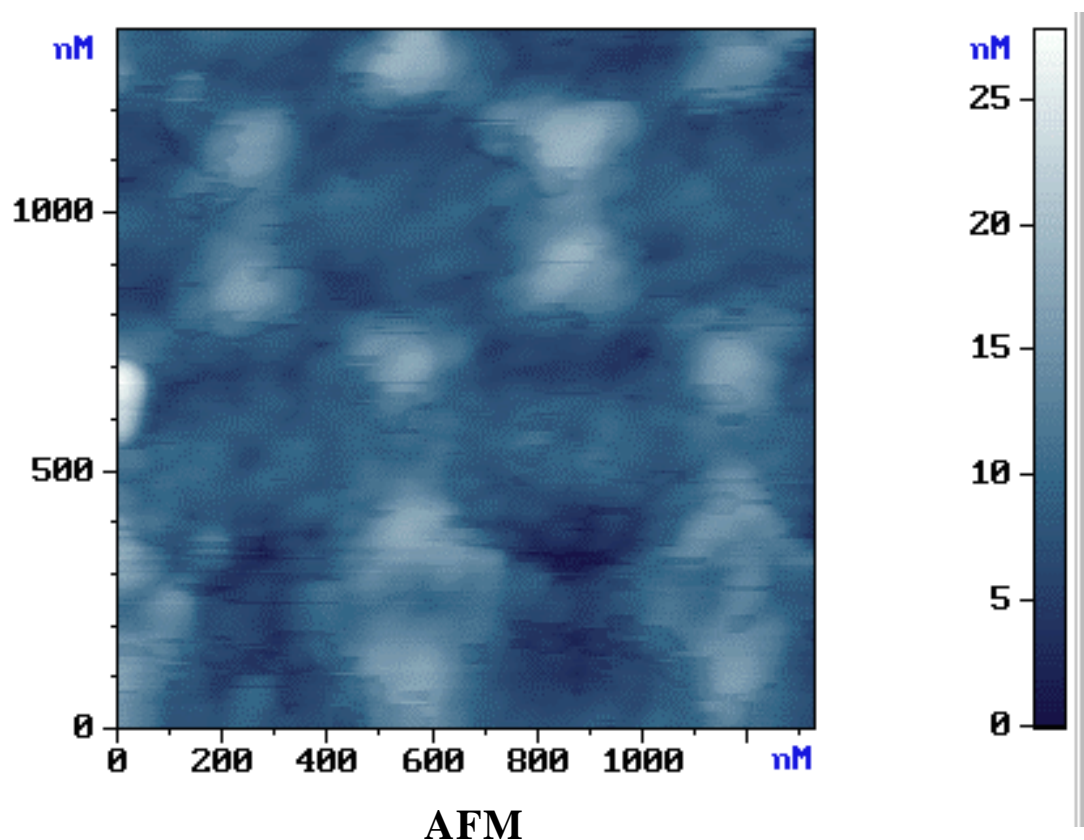


圖 4.3.12 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 560 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 150 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 10$

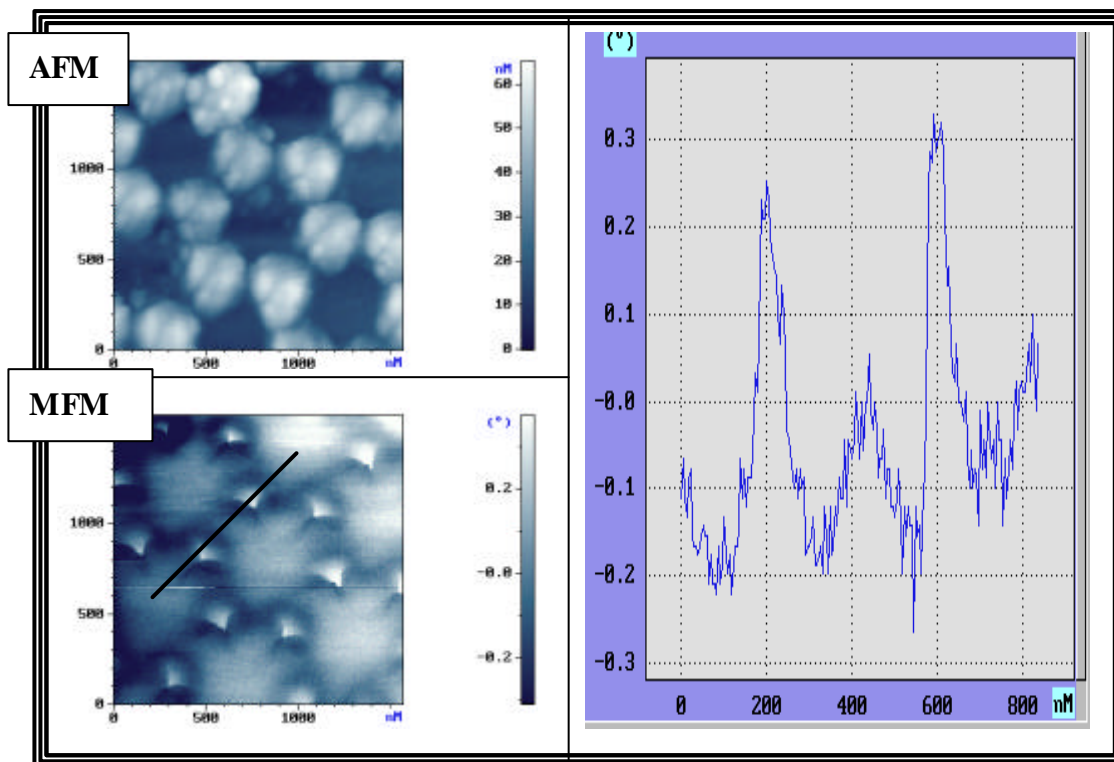


圖 4.3.13 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 20$

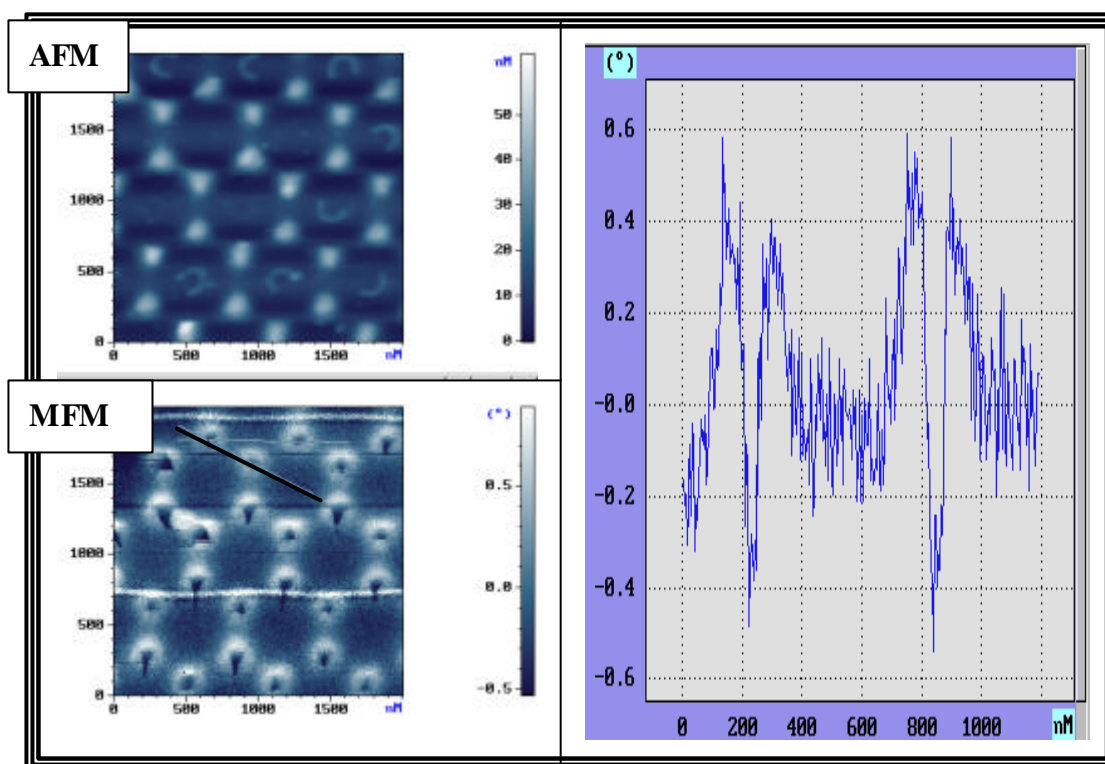


圖 4.3.14 單層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{sl}} = 170 \text{ nm}$ ， $d_{\text{sl}} = 30$

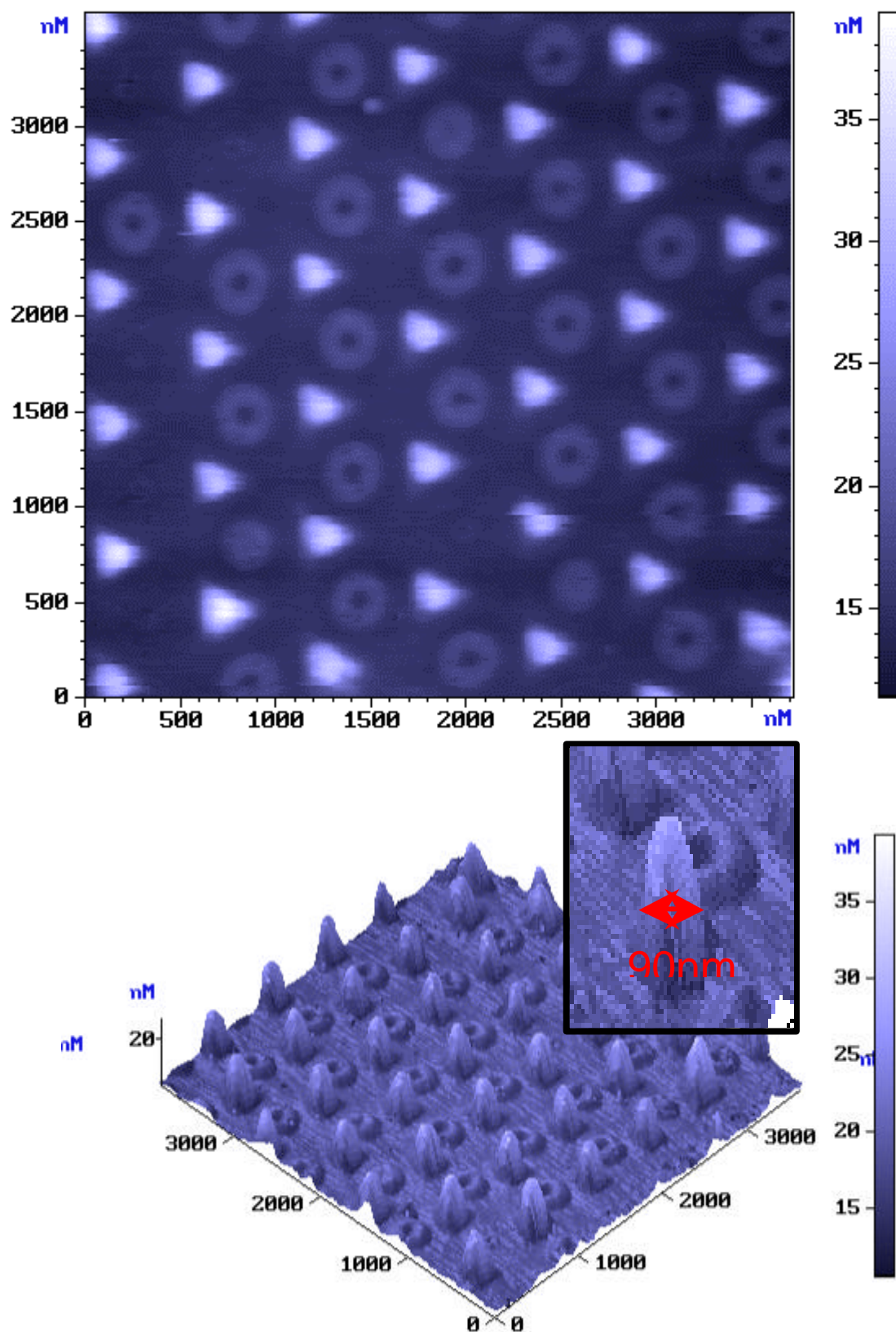


圖 4.3.15 雙層 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 AFM/MFM 圖，其中 $D = 650 \text{ nm}$ ， $a_{\text{dl}} = 90 \text{ nm}$ ， $d_{\text{dl}} = 50 \text{ nm}$

4-4 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 奈米陣列之 MOKE 分析

利用奈米球微影術，將一系列 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 的奈米陣列長在矽基板上 (表 4.4.1)，在利用磁光柯爾效應儀(MOKE)以及 VSM，測量其磁滯曲線。本實驗裝置圖為圖 3.2.2 所示，其外加場為 500 Oe，其外加場方向是平行於膜面，所有試片的量測均在大氣室溫的環境下進行。

表 4.4.1 樣品列表

奈米球直徑 D (nm)	單層鎳鐵尺寸 a_{sl} (nm)	厚度
650	160	50、40、30、20 & 10nm
560	140	50、40、30、20 & 10nm
440	110	50、40、30、20 & 10nm
350	90	50、40、30、20 & 10nm
280	70	50、40、30、20 & 10nm

圖 4.4.1 為 VSM 所測量到的結果，由 4-1 討論所得樣品本身會有一些缺陷的存在，所以在 VSM 下所量測的結果為一平均值。從實驗數據來看，尺寸越小的鎳鐵陣列之磁滯曲線，越接近鎳鐵薄膜的磁滯曲線。若想要了解真正結構的磁性，我們必須利用柯爾磁光儀，圖 4.4.2 為相同厚度但不同大小的磁制曲線比較圖，圖 4.4.3、4.4.4 & 4.4.5 為分別在同一粒徑下，不同厚度的磁滯曲線，圖 4.4.6 為厚度對磁至曲線作圖，發現在粒徑為 160nm 的鎳鐵陣列， H_c 值隨膜厚變厚而增加。

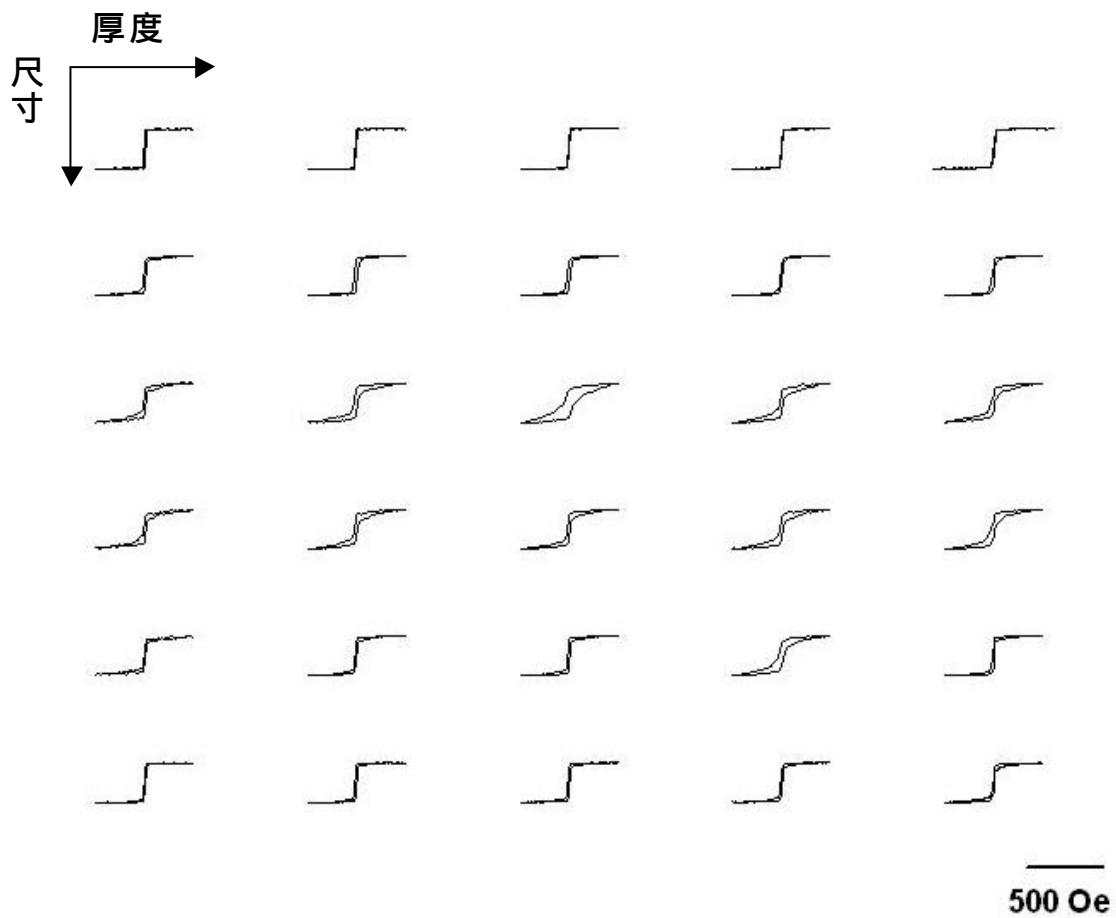


圖 4.4.1 利用 VSM 所測量出來，一系列單層鎳鐵陣列不同尺寸以及不同厚度的磁滯曲線。第一列為鎳鐵薄膜，第二列至第六列為單層鎳鐵陣列，從上到下尺寸分別為：70、90、110、140、160nm；第一行至第五行代表不同的厚度，從左到右厚度分別為：10、20、30、40、50nm

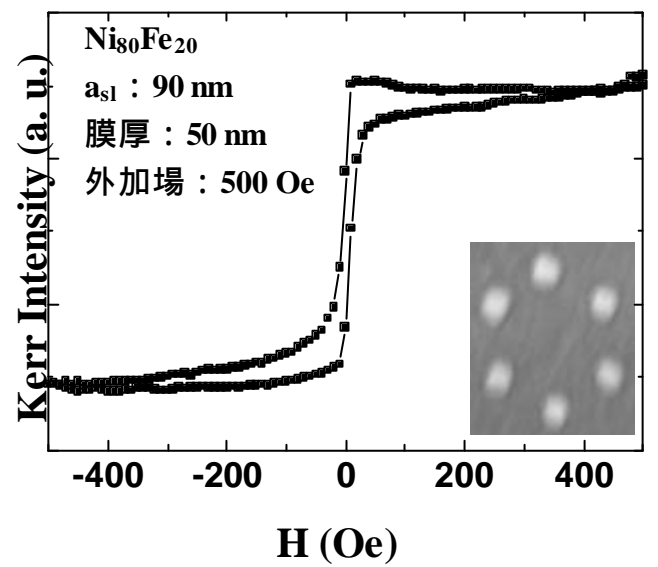
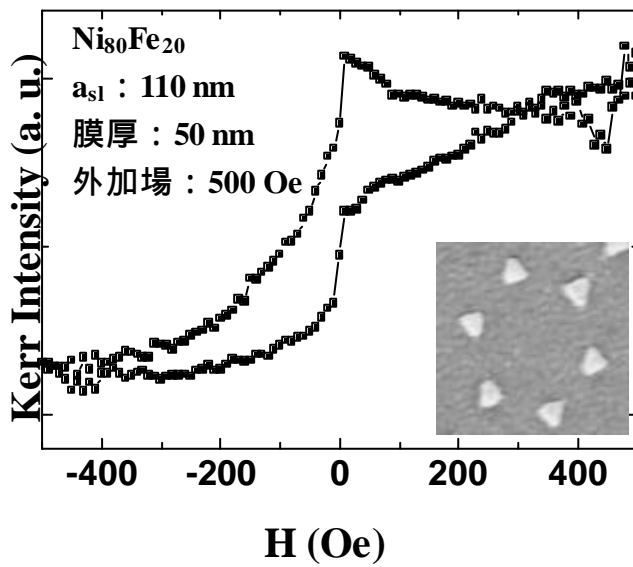
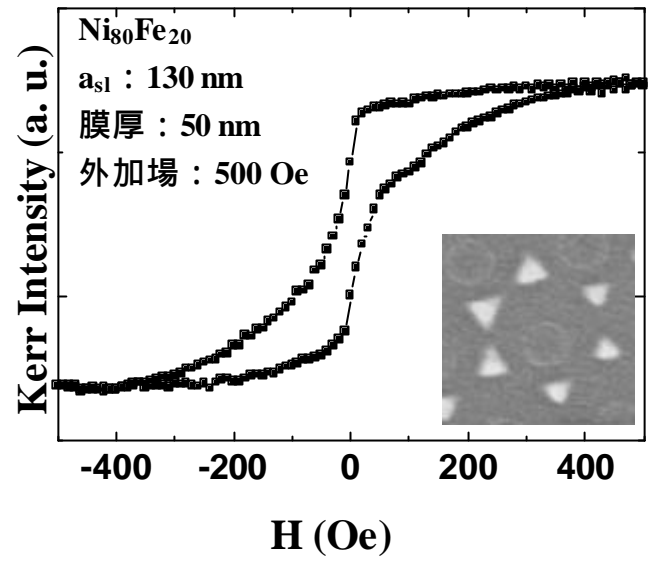
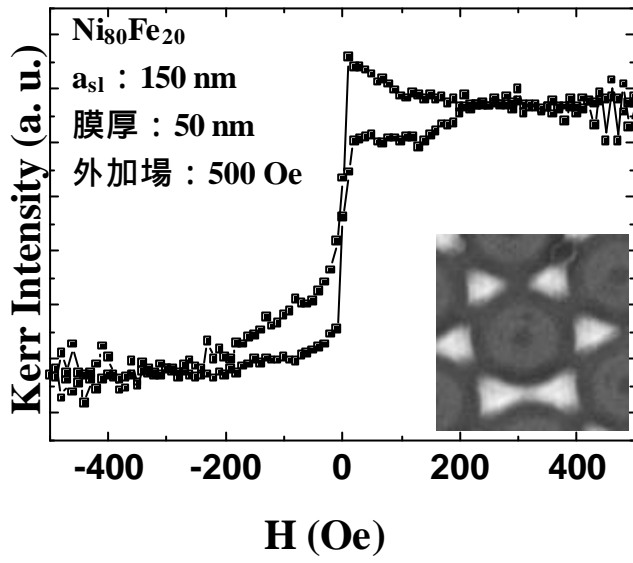


圖 4.4.2 LMOKE 所測量出奈米粒子 a_{sl} 為 150、130、110 及 90nm 以及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 薄膜厚度為 50nm 之磁滯曲線

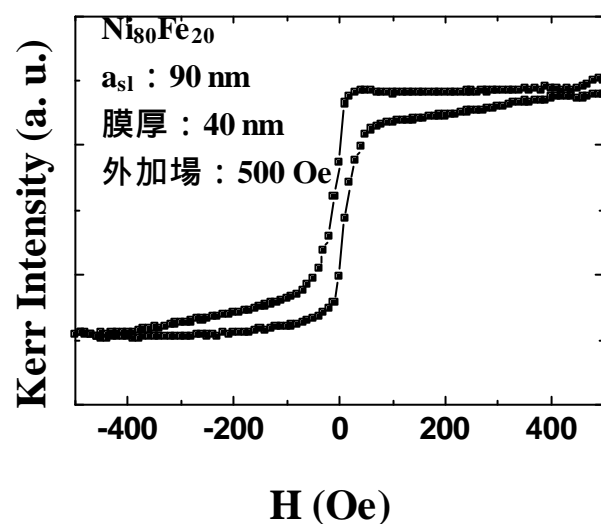
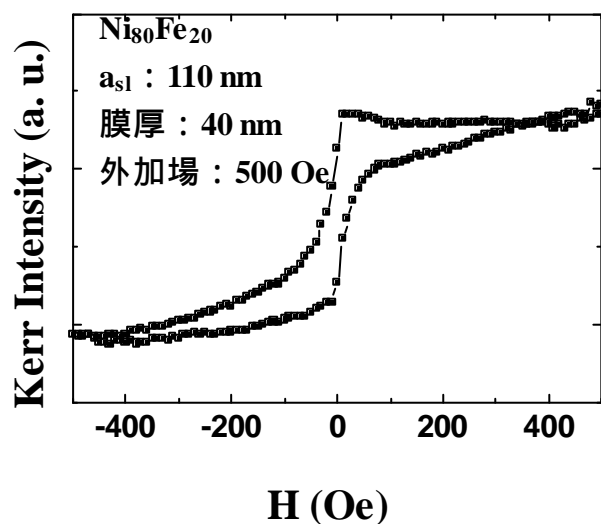
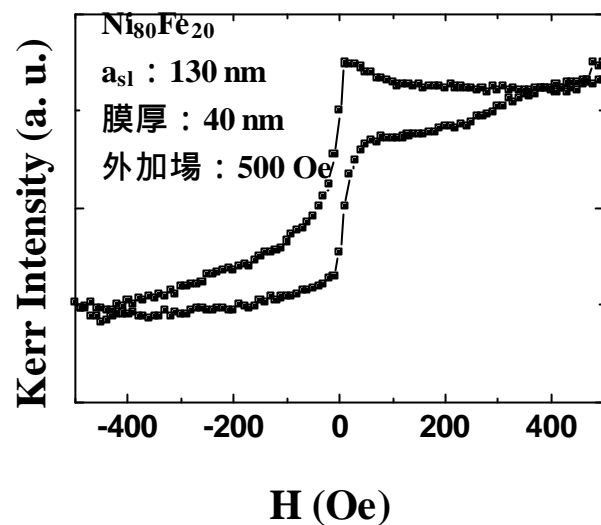
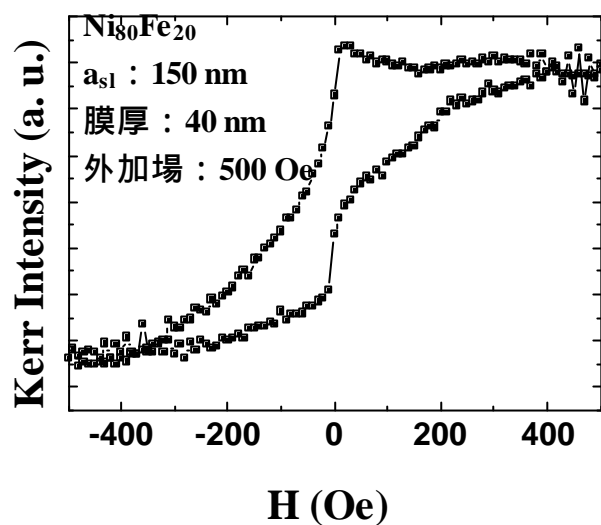


圖 4.4.3 LMOKE 所測量出奈米粒子 a_{sl} 為 150、130、110 及 90nm 以及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 薄膜厚度為 40nm 之磁滯曲線

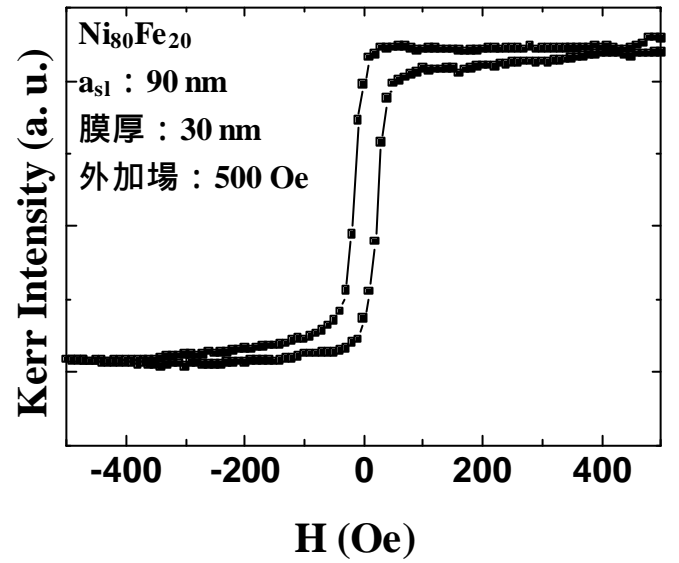
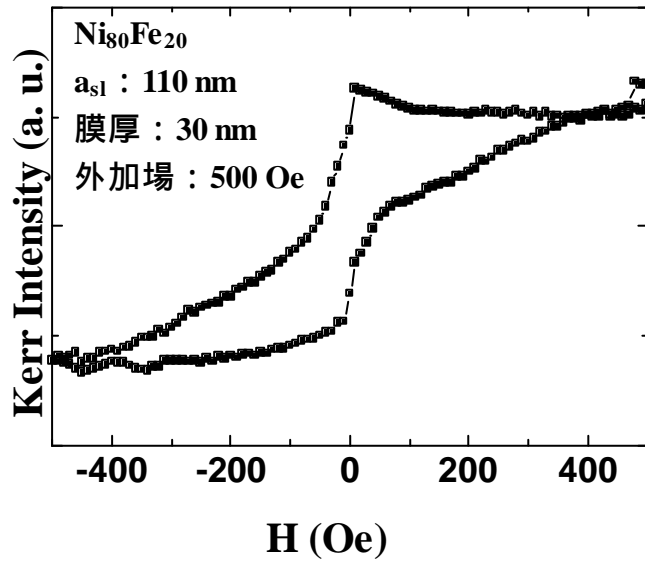
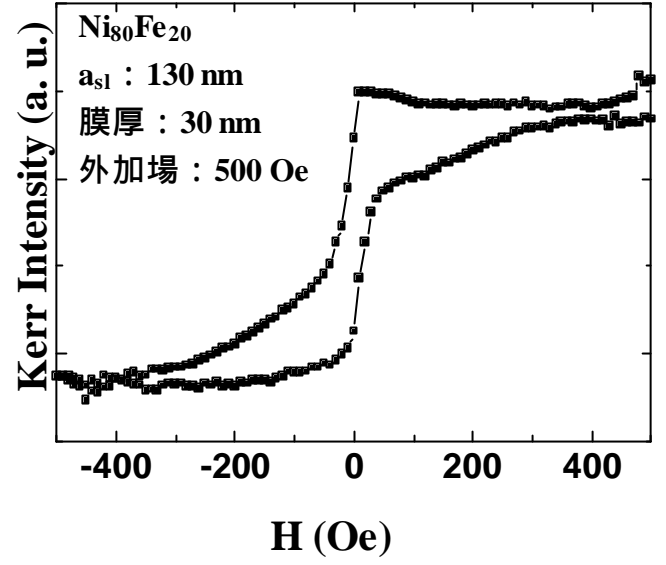
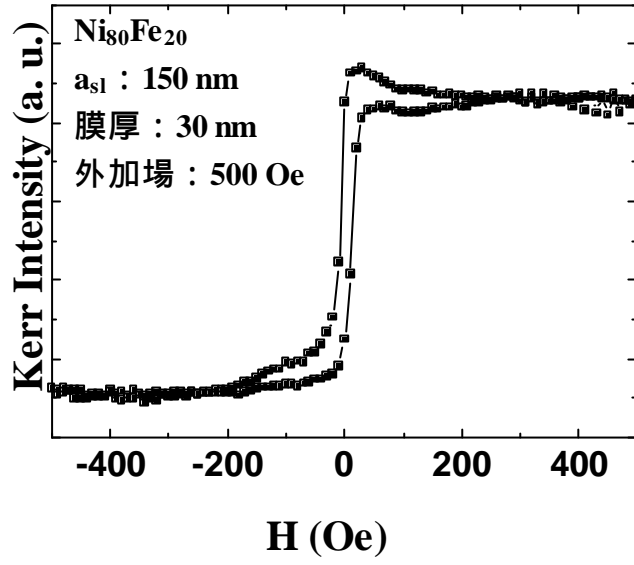


圖 4.4.4 LMOKE 所測量出奈米粒子 a_{sl} 為 150、130、110 及 90nm 以及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 薄膜厚度為 30nm 之磁滯曲線

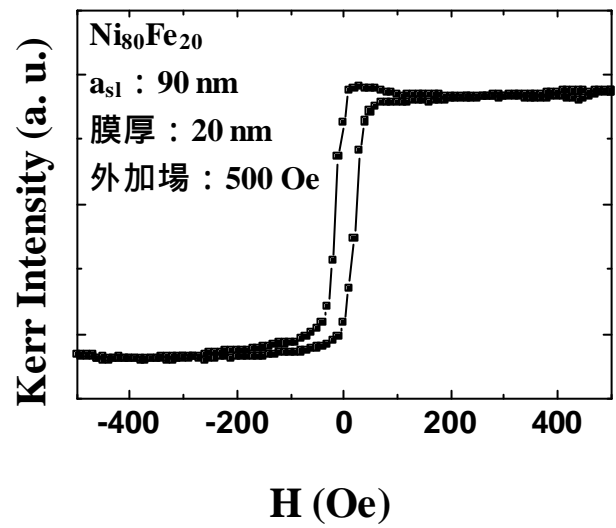
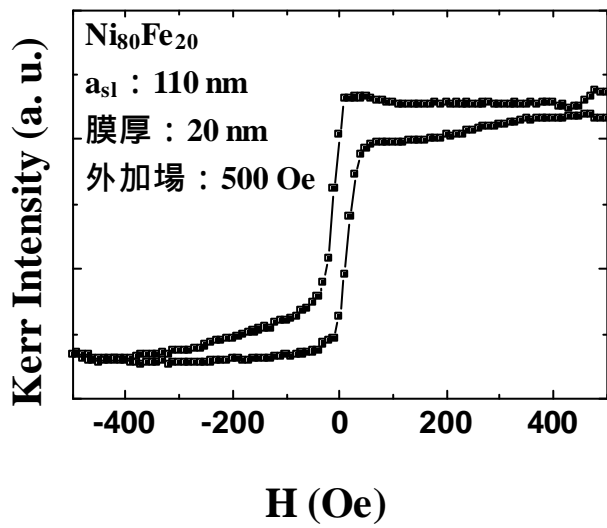
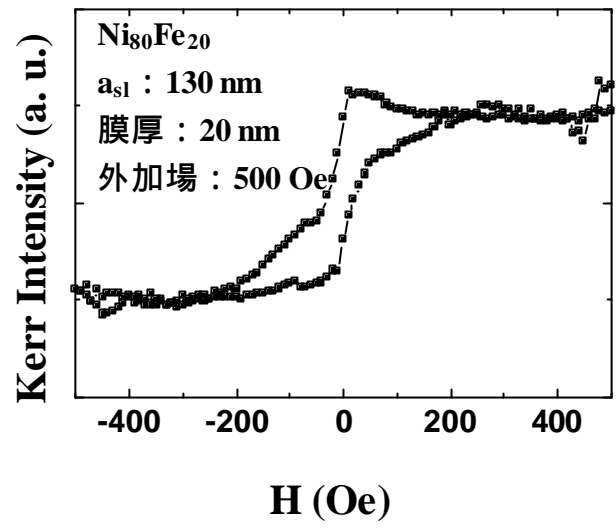
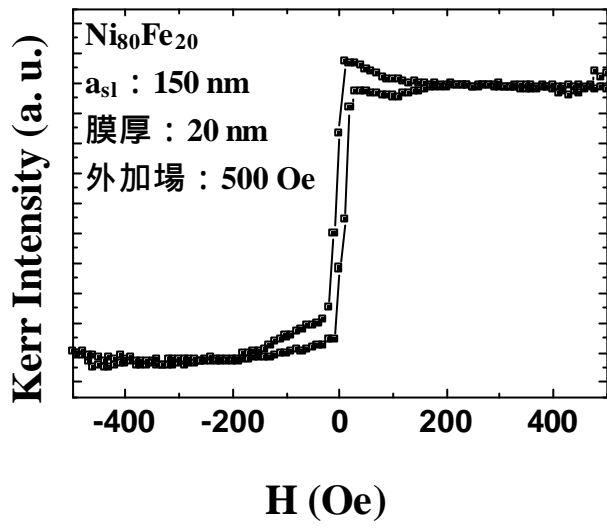


圖 4.4.5 LMOKE 所測量出奈米粒子 a_{sl} 為 150、130、110 及 90nm 以及 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 薄膜厚度為 20nm 之磁滯曲線

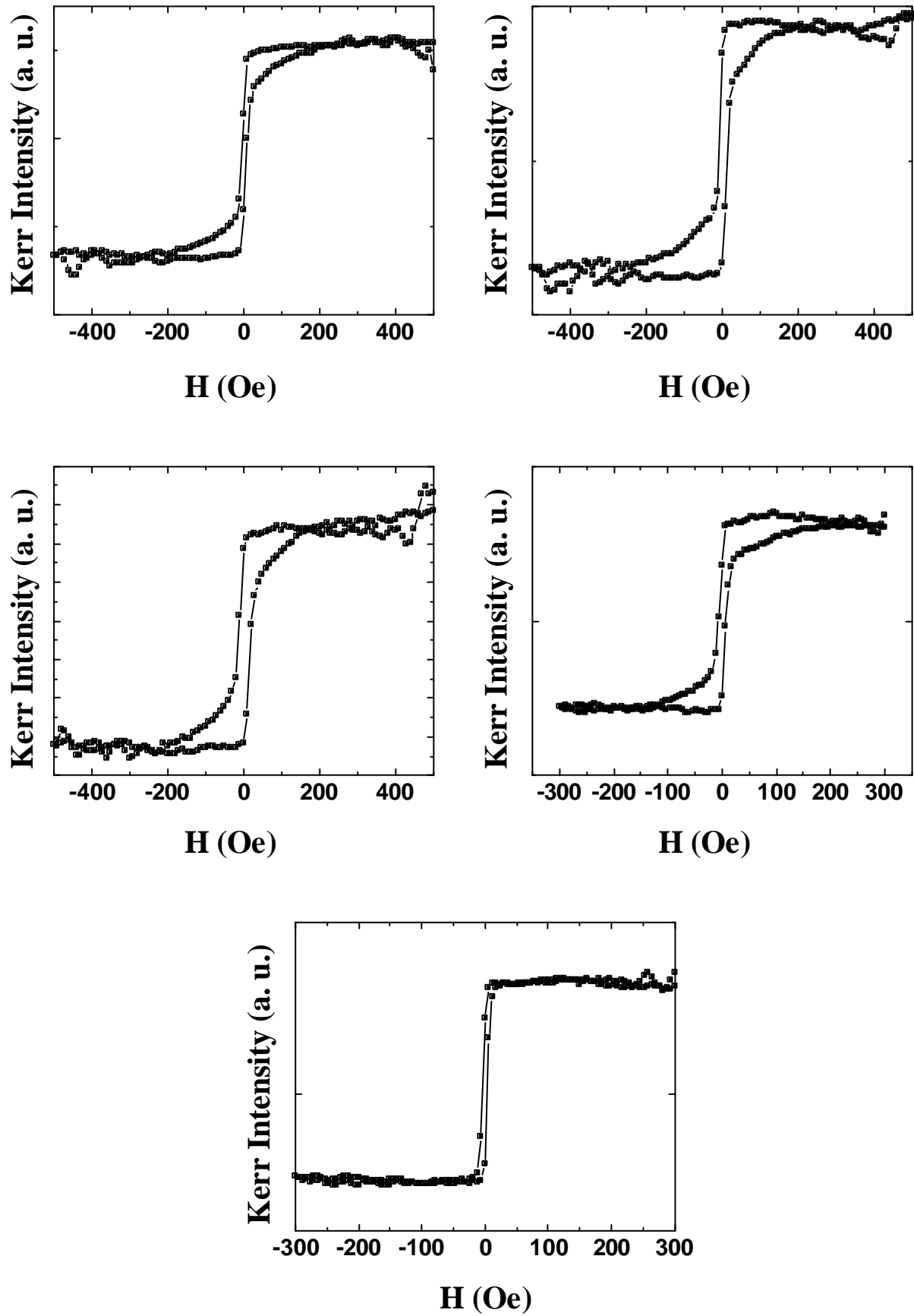


圖 4.4.6 LMOKE 所測量出奈米粒子 a_{sl} 為 170 nm 以及 $Ni_{80}Fe_{20}$ 薄膜厚度為 50、40、30、20、10 nm 之磁滯曲線

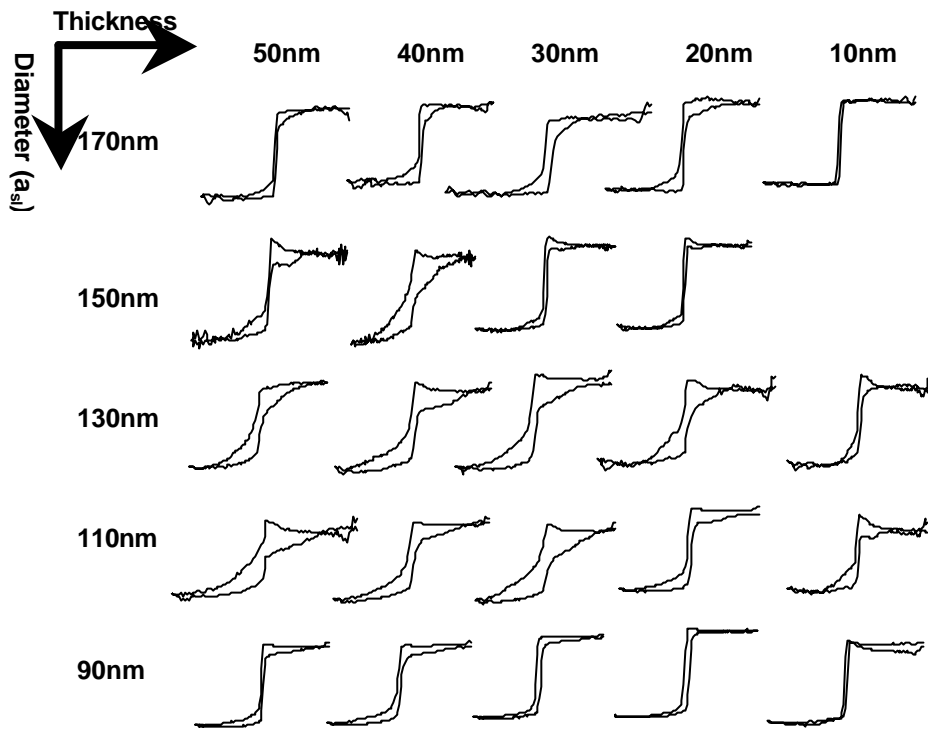


圖 4.4.7 利用 LMOKE 所測量出來,一系列單層鎳鐵陣列不同尺寸以及不同厚度的磁滯曲線。第一列為鎳鐵薄膜,第二列至第六列為單層鎳鐵陣列,從上到下尺寸分別為:170、150、130、110、90 nm ; 第一行至第五行代表不同的厚度,從左到右厚度分別為:10、20、30、40、50nm

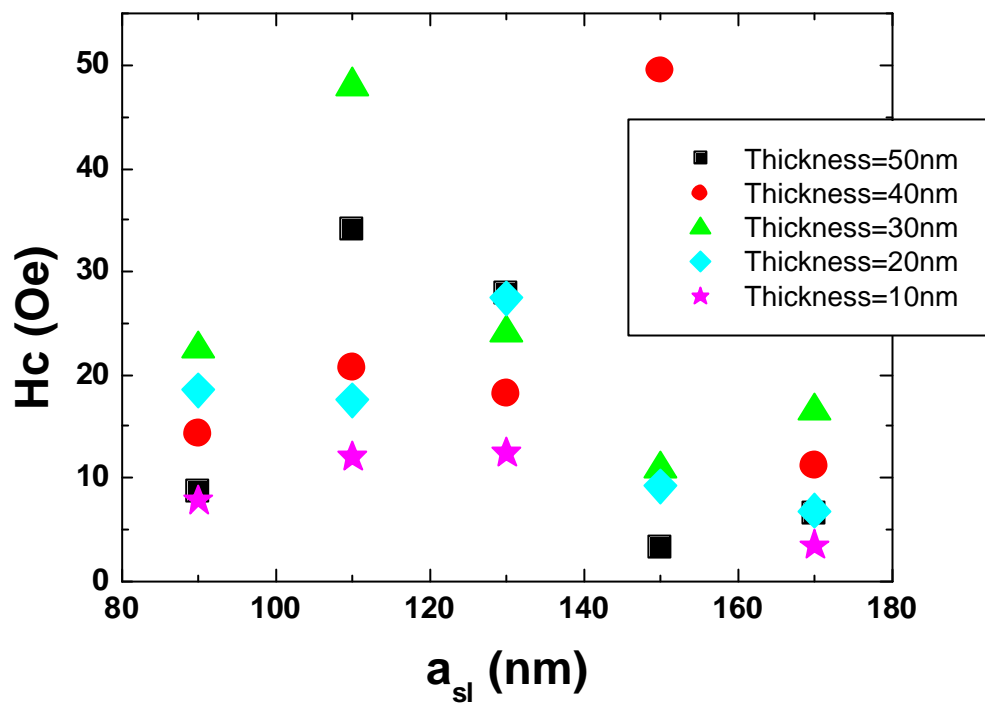


圖 4.4.8 單層奈米粒子(a_{sl})對飽和磁化量(H_c)作圖

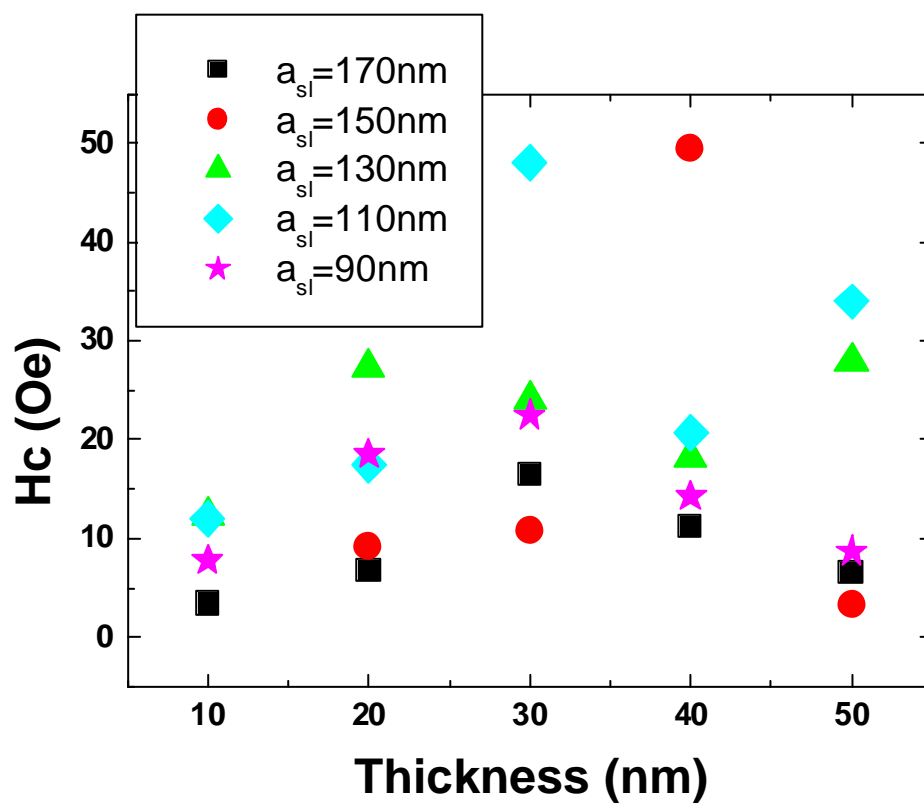


圖 4.4.9 單層奈米粒子厚度(d_{sl})對飽和磁化量(H_c)作圖

第五章 結論

從實驗結論可以得知，利用奈米球微影術可以成功的製造週期性且大面積的奈米陣列，用尺寸不同的奈米球可以控制不同大小的奈米陣列，並可利用奈米球排列的方式的不同(單層排列與雙層排列)去製造出兩種不同的週期性結構，以下整理出四種結論：

- (一) 可藉由奈米球的直徑， D ，有系統的調整奈米粒子的大小， a_{SL} ，
- (二) 奈米粒子高度， b_{SL} ，可藉由所濺鍍的磁性合金所控制且不影響 a_{SL} ，
- (三) 奈米粒子之間的距離 r_{SL} ，也可藉由奈米球直徑 D 做有系統的調整，
- (四) 奈米粒子會隨著奈米球的變小，而從三角形轉變成圓形。

樣品經由 MFM 的測量結果可以發現，當尺寸越小，在每一顆奈米粒子的磁區結構，會從多磁區變到單一磁區，實驗結果可得知，尺寸介於 160 nm ~ 150 nm 磁區結構為內凹或者是在中心位置有倒三角形的特殊結構。

經由磁光柯爾儀測量結果可以發現，飽和磁化量會隨著尺寸的縮小以及膜厚變薄而變小，從一系列的磁滯曲線圖形中，可以觀測到若為鎳鐵薄膜而無任何奈米結構時，其磁性表現為軟磁，飽和磁化量也相當的小，當鎳鐵合金被製成奈米陣列結構時，受到形狀及尺寸的影響，從磁滯曲線觀察到磁疇翻轉較不容易，飽和磁化量也比薄膜來的大。

參考文獻

1. C. Tsang, M. Chen, T. Yogi and K. Ju, IEEE Trans. Magn., Vol.26, 1689 (1990).
2. H. Takano, Y. Nishida, and A. Ishikawa, Tech. Rep. IEICE, MR2000-11 (2000).
3. L. F. Shew, IEEE Trans. Broadcast and Television Receivers BTR-9, 56, 1963.
4. IBM J. Res. Develop. 41 (1997).
5. B. El-Kareh, "Fundamentals of Semiconductor Processing Technologies," p. 169. Kluwer Academic, Dordrecht, 1995.
6. H. L. Garvin, E. Garmire, S. Somekh, H. Stoll, and A. Yariv, *Appl. Opt.* 12, 455 (1973); D. C. Flanders, H. I. Smith, H. W. Lehmann R. Widmer, and D. C. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* 32, 112 (1978); N. W. Ng, C. S. Hong, and A. Yariv, *IEEE Trans. Electron Devices* 25, 1193 (1978).
7. Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe, and S. Matsui, Japan J. Appl. Phys. 30, 3266 (1991).
8. W. Menz und J. Mohr, "Mikrosystemtechnik fur Ingenieure," 2nd ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1977; Y. Chen, R. K. Kupka, F. Rousseaux, F. Carcenac, D. Decanini, M. F. Ravet, and H. Launois, J. Vac. Sci. Tech. B 12, 3959 (1994).
9. E. Miyauchi, H. Arimoto, and H. Kitada. Nucl. Instrum. Methods B 39, 515 (1989).
10. J. A. Dagata, J. Schneirs, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* 56, 2001 (1990); M. Wendel, S. Kuhn, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, and M. Holland, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1775 (1994); E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H.

- Kryder, and C.-H. Chang, Appl. Phys. Lett. 61, 142 (1992).
11. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, Science 272, 85 (1996); M. S. Wei and S. Y. Chou, J. Appl. Phys. 76, 6679 (1994); Z. Wei and S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. 79, 845 (2001).
 12. U. C. Fischer, H. P. Zingsheim, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 881, (1981)
 13. C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B **105**, 5599, (2001)
 14. A. Lebib, S. P. Li, M. Natali, J Appl. Phys. **89**, 3892, (2001)
 15. J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 3854-3863
 16. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 2343-2350
 17. J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 1772-1780
 18. J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 5599-5611
 19. J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 2394-2401
 20. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **84**, 1-20 (1977).
 21. Physical review LETTER 1999, VOLUME 83, NUMBER 5 Castleman, A. W.; Bowen, K. H. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 12911-12944. Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, 12, 788-800.
 22. Grabar, K. C.; Smith, P. C.; Musick, M. D.; Davis, J. A.; Walter, D. G.; Jackson, M. A.; Guthrie, A. P.; Natan, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1148-1153.
 23. Feldstein, M. J.; Keating, C. D.; Liao, Y.-H.; Natan, M. J.; Scherer, N. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6638-6647.
 24. Kreibig, U. Optics of Nanosized Metals. In *Handbook of Optical Properties. Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces*; Hummel, R. E., Wissmann, P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997; Vol. II, pp 145-190.

25. New, R. M. H.; Pease, R. F. W.; White, R. L. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, *13*, 1089-1094.
26. Shi, J.; Gider, S.; Babcock, K.; Awschalom, D. D. *Science* **1996**, *271*, 937-941.
27. Bradley, J. S. The Chemistry of Transition Metal Colloids. In *Clusters and Colloids From Theory to Applications*; Schmid, G., Ed.; VCH Publishers: New York, 1994; pp 459-544.
28. Street, S. C.; Xu, C.; Goodman, D. W. *Annu. Re V. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 43-68.
29. Heiz, U.; Vanolli, F.; Sanchez, A.; Schneider, W.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9668-9671.
30. Yang, M. X.; Gracias, D. H.; Jacobs, P. W.; Somorjai, G. A. *Langmuir* **1998**, *14*, 1458-1464.
31. Volokitin, Y.; Sinzig, J.; de Jongh, L. J.; Schmid, G.; Vargaftik, M. N.; Moiseev, I. I. *Nature* **1996**, *384*, 621-623.
32. Wang, Z. L.; Petroski, J. M.; Green, T. C.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6145-6151.
33. Gorer, S.; Ganske, J. A.; Hemminger, J. C.; Penner, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9584-9593.
34. Bezryadin, A.; Dekker, C.; Schmid, G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1273-1275.
35. Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G. *Science* **1996**, *273*, 1690-1693.
36. Flaugh, P. L.; O' Donnell, S. E.; Asher, S. A. *Appl. Spectrosc.* **1984**, *38*, 847-850. Munro, C. H.; Pajcini, V.; Asher, S. A. *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*,

- 1722-1729.
37. Zou, S.; Williams, C. T.; Chen, E. K.-Y.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3811-3812.
 38. Emory, S. R.; Haskins, W. E.; Nie, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8009-8010.
 39. Emory, S. R.; Nie, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 493-497.
 40. Kahl, M.; Voges, E.; Kostrewa, S.; Viets, C.; Hill, W. *Sens. Actuators, B* **1998**, *51*, 285-291.
 41. Zhu, J.; Xu, F.; Schofer, S. J.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 235-236.
 42. Pipino, A. C. R.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 4162-4169.
 43. Yang, W. H.; Hulteen, J. C.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4313-4323.
 44. Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Science* **1995**, *267*, 1629-1632.
 45. Caldwell, W. B.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Hulteen, J. C.; Van Duyne, R. P. *Langmuir* **1994**, *10*, 4109-4115.
 46. Van Duyne, R. P.; Hulteen, J. C.; Treichel, D. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2101-2115.
 47. Liao, P. F.; Bergman, J. G.; Chemla, D. S.; Wokaun, A.; Melngailis, J.; Hawryluk, A. M.; Economou, N. P. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 355-359.
 48. Liao, P. F. Silver Structures Produced by Microlithography. In *Surface Enhanced Raman Scattering*; Chang, R. K., Furtak, T. E., Eds.; Plenum Press: New York, 1982; pp 379-390.

49. Howard, R. E.; Liao, P. F.; Skocpol, W. J.; Jackel, L. D.; Craighead, H. G. *Science* **1983**, *221*, 117-121.
50. Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mucic, R. C.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1959-1964.
51. Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, *277*, 1078-1081.
52. Mucic, R. C.; Storhoff, J. J.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Nature* **1996**, *382*, 607-609.
53. Bruchez, M., Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013-2018.
54. Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016-2018. (48) Pan, G.; Kesavamoorthy, R.; Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6525-6530.
55. Weissman, J. M.; Sunkara, H. B.; Tse, A. S.; Asher, S. A. *Science* **1996**, *274*, 959-960.
56. Asher, S.; Chang, S.-Y.; Tse, A.; Liu, L.; Pan, G.; Wu, Z.; Li, P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *374*, 305-310.
57. Mansour, K.; Soileau, M. J.; Van Stryland, E. W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, *9*, 1100-1109.
58. Woileau, M. J. *Proceedings of SPIE The International Society for Optical Engineering. Materials for Optical Switches, Isolators, and Limiters*; SPIE: Washington, DC, 1989; Vol. 1105.
59. Lidorikis, E.; Li, Q.; Soukoulis, C. M. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 3613-3618.
60. Neuendorf, R.; Quinten, M.; Kreibig, U. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6348-6354.
61. Schubert, E. F.; Hunt, N. E. J.; Micovic, M.; Malik, R. J.; Sivco, D. L.; Cho, A. Y.; Zydzik, G. J. *Science* **1994**, *265*, 943-945.

62. Wanke, M. C.; Lehmann, O.; Müller, K.; Wen, Q.; Stuke, M. *Science* **1997**, 275, 1284-1286.
63. Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S. *Nature* **1997**, 386, 143-149.
64. Wallraff, G. M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1801- 1821.
65. Ito, T.; Okazaki, S. *Nature* **2000**, 406, 1027-1031.
66. Bloomstein, T. M.; Horn, M. W.; Rothschild, M.; Kunz, R. R.; Palmacci, S. T.; Goodman, R. B. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, 15, 2112- 2116.
67. Kitson, S. C.; Barnes, W. L.; Sambles, J. R. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **1996**, 8, 1662-1664.
68. Smith, H. I.; Schattenburg, M. L. *IBM J. Res. DeV.* **1993**, 37, 319-329.
69. Strosio, J. A.; Eigler, D. M. *Science* **1991**, 254, 1319-1326.
70. Liu, G.-Y.; Xu, S.; Qian, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 457-466
71. Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, 283, 661-663.
72. Roder, H.; Hahn, E.; Brune, H.; Bucher, J.-P.; Kern, K. *Nature* **1993**, 366, 141-143.
73. Li, A.; Liu, F.; Petrovykh, D. Y.; Lin, J.-L.; Viernow, J.; Himpsel, F. J.; Lagally, M. G. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5380-5383.