

## 第五章 結果與討論

在本文中薄膜與基材之附著力量測是以兩種不同量測方式所求得，以奈米壓痕試驗機側向力模組做刮痕試驗，以附著力測試儀做正向拉力測試。以刮痕試驗法檢測薄膜與基材間的附著力，主要是由掃描式電子顯微鏡，觀察經過刮痕試驗後其試片破壞的現象，並由理論分析其臨界載重發生的地方，量測未破壞前之刮痕的長度，對應上奈米壓痕試驗機精準的負載記錄值，即可得到臨界載重值。

我們同時可由刮痕試驗中奈米壓痕試驗機中所記錄的資料點，得到其臨界載重值，將刮痕長度或正向力施加大小作為 X 軸，探頭穿入深度或側向力作為 Y 軸，可以得到在某一點其 Y 軸會有改變的情形出現，此點即為臨界載重發生處。

在正向拉力試驗中，由於受限於膠接著的強度，在附著力較好的情形下，如最佳化後之電漿參數，其破壞是發生在膠與薄膜的界面，因此無法得到其附著力大小，故我們是以刮痕試驗為主要量測附著力的方法。

在接觸角、傅立葉紅外線光譜儀、原子力顯微鏡及二次最佳化參數直譜儀之量測，主要是針對時間及流量這兩個因子作化學分析。

目前最普遍用來增強金膜與自生氧化層矽基材附著力的方法，是在其界面間添加一層鈦中間層或鉻中間層。本論文即以鈦為金膜與自生氧化層矽基材之中間層，利用刮痕試驗法求出其臨界載重的大小，並與本論文所使用的方法作一個比較，藉以證實本論文所使用增加附著力的方法，可以達到一定的要求。

### 5-1 不同電漿處理對附著力之影響

本文主要的目的是希望藉由電漿處理來增強金膜與自生氧化層矽基材界面之附著力，一開始我們嘗試利用三種不同之電漿，氧電漿、氮電漿及氬電漿，對自生氧化層矽基材( $\text{SiO}_x$ )做表面電漿處理，選擇的參數為射頻功率 300W，製程壓力 800mtorr 氣體流量 400sccm，以刮痕試驗法求不同電漿處理薄膜之附著力，並與未經電漿處理試片比較。探討何種電漿具有增加附著力的效應。

### 5-1-1 刮痕試驗

在此試驗中，所設定之最大正向力為 15mN，從數據表 5.1 及圖 5.1 可發現，未經電漿處理的情況下，金膜與自生氧化層矽基材之附著力相當的弱，其刮痕試驗之臨界載重值為 1.523mN，而在經過氮電漿、氧電漿及氬電漿處理過後，其附著力分別為 2.12mN、2.018mN 及 10.241mN，所以可以發現，氮電漿及氧電漿對附著力並沒有明顯的增加，只有氬電漿對薄膜之附著力有增加的情形，其值大約為無電漿處理的 7 倍。

在刮痕試驗完成後，利用掃描式電子顯微鏡對其刮痕的形貌作觀察，圖 5.2 至圖 5.5 分別為未經電漿處理、氮電漿處理、氧電漿處理及氬電漿處理之刮痕試驗 SEM 圖，由圖中我們可以發現當力量達到一定的大小時，其薄膜會由基材上脫落，其破壞機制為薄膜與基材界面的破壞，我們同時也量測每種情形未經破壞前之刮痕長度並比較之，同時藉由簡單的換算得到其破壞時之臨界載重。在 SEM 圖中，可以發現經氬電漿處理之刮痕，其破壞發生處明顯較其他三種情形來的晚，需要較大的力量才能使薄膜產生界面的破壞，也就表示其界面附著力較佳。

將刮痕試驗中，奈米壓痕試驗機所記錄之探頭穿入深度對正向力

負載做曲線圖，如圖 5.6，可以發現各個不同電漿處理試片之曲線圖，在到達某一定力量時，其探頭穿入深度上會有一個突然跳動的點，此點即為臨界載重發生的點，因此我們也可得到不同電漿處理試片之臨界載重值。

由刮痕試驗結果可以確切得知，利用氫電漿處理確實可以達到增強金薄膜與自生氧化層矽基材界面間的附著力，而氮電漿及氧電漿並沒有任何增加附著力的效應。

### 5-1-2 接觸角量測

表 5.2 及圖 5.7、圖 5.9 及圖 5.11 分別為自生氧化層矽基材無電漿處理、氮電漿處理及氧電漿處理，三種不同液體滴定之接觸角，分別將這些角度及表 4.4 中不同液體表面能參數代入公式 (3.24)(3.25)(3.26) 中，可以求得不同電漿處理自生氧化層矽基材之表面能，如表 5.2 及圖 5.13，我們可以發現其表面能並沒有很明顯的改變，大約為 46mN/m。而圖 5.8、圖 5.10 及圖 5.12 分別為不同電漿處理一組數據圖，可以發現其接觸角在一定的時間內是呈現穩定的趨勢，並不會有太大的變化。

## 5-2 田口式實驗計畫法對氫電漿做最佳化設計

由前一小節中，我們知道氫電漿具有增強金膜與自生氧化層矽基材界面之附著力，但是其增加的大小卻並不足夠，因此我們嘗試利用田口式實驗計畫法，以四因子三水準做參數設計，以刮痕試驗法得到之結果為設計依據，配合理論的計算分析即可獲得一個最佳化之參數，使其增加附著力的等級能夠達到一定的需求度。

### 5-2-1 刮痕試驗

由田口式實驗計畫法做參數設計，可以得到九組不同參數的實驗，分別編號依序為 1 至 9，圖 5.14 到圖 5.22 依序為編號 1-9 之實驗經過刮痕試驗後之 SEM 圖，在這些 SEM 圖中，編號 8 之試片其破壞的機制明顯不同於其他試片的破壞情形，其刮痕周圍有類似碎屑的產生，我們對照文獻中所提出的破壞機制理論，可以判斷此種破壞亦為界面的破壞。每組實驗之臨界載重值的估算方式，同樣也是經由量測刮痕初始位置至破壞點的長度，經過簡單的換算，即可求的。

表 5.3 及圖 5.23 為此九組實驗經刮痕試驗所獲得的臨界載重值，由實驗結果可以初步發現，電漿處理時間需達到一定的長度，其附著力時會有增加的趨勢，而在九組實驗中，編號 8 的實驗所量測得之臨界載重值 50.507mN 為最大，其氬電漿參數為處理時間 30 分鐘、射頻功率 800W、製程壓力 400mtorr、氣體流量 800mtorr 及製程溫度 250°C。

在刮痕參數設定上，由於編號 8 之實驗，其附著力均較其他實驗編號來的強，實驗初始以最大正向力 15mN 進行刮痕試驗，並無法使之產生破壞，因此將其施加最大正向力設定為 120mN，至於其餘編號之試驗均設定為 15mN。雖然不同的刮痕參數會影響到臨界載重值，但因編號 8 之實驗與其他編號之實驗，其臨界載重值差異相當的大，遠大於因刮痕參數設定的不同所造成的影響，故我們將此項因素忽略。

### 5-2-2 正向拉力試驗

正向拉力測試亦為另一種附著力測試之方法，其破壞機制為拉力破壞，與刮痕測試之剪力破壞有所不同。表 5.4 及圖 5.24 為田口法實驗參數經由正向拉力試驗所獲得之數據，與刮痕試驗之數據比較，可



以發現其趨勢是相當一致的，然而在比值上並無法得到一定的關係。圖 5.25 為試片剝落的情形，我們可以清楚觀察到金膜明顯的與矽基材產生脫離，其破壞是為附著力的破壞，且破壞面的大小與鋁釘的面積是相當接近的，而在實驗上我們皆以此種破壞情形作為數據的取得。在編號 8 這組實驗中，由於其附著力相當的佳，導致破壞產生處皆發生在膠與金膜的界面，因此我們無法由正向拉力試驗中得到其薄膜的附著力大小。

### 5-2-3 S/N 比及 S/N 反應折線圖

在田口式實驗計畫法中，是利用 S/N 比及 S/N 反應折線圖，決定其最佳化之參數。在本論文中，所希望得到的是金膜與自生氧化層矽基材間附著力越大越好，故我們採用最佳化的條件是田口式實驗計畫法中的望大特性，而 S/N 比的計算數據是使用刮痕試驗中得到之臨界載重。將不同田口法實驗參數所得到之臨界載重值一一代入公式(3.30)中，即可得到每組實驗之 S/N 比。以編號 1 之實驗為例，計算式如下：

$$S/N = -10\log_{10} \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{1}{1.864^2} + \frac{1}{1.74^2} + \frac{1}{1.864^2} + \frac{1}{1.72^2} + \frac{1}{1.762^2} + \frac{1}{1.756^2} \right) \right] = 5.0161$$

其餘八組實驗則以此類推，可得表 5.3 所示的 S/N 比，在利用此 S/N 比的值，可以計算出 S/N 比反應表，如表 5.5 所示。反應表中之數值計算方式，以 A 因子而言，實驗編號 1-3 為同一水準，取這三次的 S/N 比，其平均值為 5.0845。其餘相對應因子在反應表中之數值，則以此類推。將表 5.5 之數值利用軟體整理成折線圖，如圖 5.26 所示，更利於判斷因子對實驗影響的大小。在反應比折線圖中，取每一項因子的 S/N 比最大值所對應到之水準，即可以得到臨界載重望大之最佳化條件，其參數分別為電漿處理的時間 30 分鐘、射頻的功率 100W、製程的壓力 400mtorr 及氣體的流量 800sccm。

### 5-3 單一因子實驗計畫法

由於田口式實驗計畫法並無法明確分析個別因子的大小對臨界載重之影響，因此我們以最佳化之參數為基底(100W、400mtorr、800sccm、250°C、30 分鐘)，改變此參數中單一的因子(功率、流量、溫度、時間)，對自生氧化層矽基材表面進行電漿預處理。以刮痕試驗對不同參數之試片進行附著力量測，並配合掃描式電子顯微鏡觀察每條刮痕之表面形貌，量測每條刮痕起始點至界面破壞之長度，經過換算求得每條刮痕之臨界載重，接著由得到之結果分析個別因此的大小與其附著力之關係。

#### 5-3-1 製程溫度之影響

##### 5-3-1-1 刮痕試驗

在氬電漿製程溫度條件上，本論文除了最佳化參數的 250°C，另外選擇四種不同的製程溫度，依序為 100°C、150°C、200°C 及 300°C，其刮痕之 SEM 圖分別為圖 5.27 至圖 5.30，由刮痕試驗之結果可以發現，隨著氬電漿製程溫度的上升，薄膜附著力會有上升的趨勢出現，其臨界載重在製程溫度 100°C 時為 42.55mN，而在製程溫度 300°C 時為 60.347mN，增加了 41.826%，其中，以在 250°C 至 300°C，增加了 9.84mN 為最多，如表 5.6 及圖 5.31 所示。

#### 5-3-2 射頻功率之影響

##### 5-3-2-1 刮痕試驗

在氬電漿射頻功率條件上，本論文除了最佳化參數的 100W，另外選擇四種不同的射頻功率，依序為 50W、150W、200W 及 250W，其刮痕之 SEM 圖分別為圖 5.31 至圖 5.34，由刮痕試驗之結果可以發現，隨著氬電漿射頻功率的提高，薄膜附著力會有增加的趨勢出現，

其臨界載重在射頻功率 50W 時為 44.113mN，而在射頻功率 250W 時為 63.2mN，增加了 43.268%，其中，以在 150W 至 200W，增加了 8.453mN 為最多，如表 5.7 及圖 5.35 所示。

#### 5-3-4 處理時間之影響

##### 5-3-4-1 刮痕試驗

在氬電漿處理時間條件上，本論文除了未經電漿處理及最佳化參數 30 分鐘，另外選擇五種不同的處理時間，依序為 2 分鐘、6 分鐘、8 分鐘、20 分鐘及 60 分鐘，其刮痕之 SEM 圖分別為圖 5.36 至圖 5.40。在刮痕試驗之參數設定，處理時間為 2 分鐘及 6 分鐘，其最大正向力設定 15mN，而其他時間條件，則是設定 120mN。由刮痕試驗之結果可以發現，隨著氬電漿處理時間的增加，薄膜附著力也會有增加的趨勢出現。由表 5.8 及圖 5.41 所示，我們可以發現，在氬電漿處理時間為 0 分鐘到 6 分鐘這個區間內，其臨界載重由 0 分鐘的 1.523mN 到 6 分鐘的 5.48mN，增加了 3.6 倍，增加的幅度並不足夠多，其附著力並不足以達到一定的等級。在處理時間為八分鐘時，其臨界載重值為 25.733mN，與無電漿處理之試片相比，增加了 16.9 倍，當處理時間持續增加時，其臨界載重值也會持續增加，處理時間來到 60 分鐘時，其臨界載重值達到 76.887mN，是 0 分鐘氬電漿處理的 50 倍，其附著能力提升了相當多。在氬電漿處理時間 0 分鐘到 6 分鐘及 8 分鐘到 60 分鐘這兩個區段，可以發現其臨界載重值跟時間是呈線性增加的趨勢。

##### 5-3-4-2 接觸角分析

利用接觸角量測系統對不同氬電漿時間處理過之自生氧化層矽基材進行三種液體的滴定，圖 5.42 至圖 5.47 分別為氬電漿處理時間

2 分鐘、6 分鐘、8 分鐘、20 分鐘、30 分鐘及 60 分鐘三種液體的接觸角，將這些角度及表 4.4 中不同液體表面能參數代入公式(3.24)、(3.25)及(3.26)中，可以求的不同時間氫電漿預處理自生氧化層矽基材之表面能，如表 5.10 所示。由圖 5.48 可知當其預處理時間增加時，表面能量亦增加。在處理時間 2 分鐘時其表面能量為 47.298mN/m，隨著處理時間增加到 60 分鐘時已增至 53.449 mN/m。其利用電漿處理時間之變化，可增強其表面能到 13%。

#### 5-3-4-3 傅立業紅外線光譜分析

以傅立業紅外線光譜分析儀對不同氫電漿處理時間過之矽表面做化學性質分析，圖 5.49 為自生氧化層矽基材在不同氣體流量處理過後的光譜圖。FTIR吸收光譜量測範圍從 400 到 3000  $\text{cm}^{-1}$ 。經由氫電漿處理過後之FTIR圖譜具有三個不同的吸收峰位於 458、800 及 1050  $\text{cm}^{-1}$ [37]，各吸收峰分別表示Si-O-Si鍵結分子振動類型為搖擺振動(rocking)、彎曲振動(bending) 及伸張振動(stretching)。其主要是來自於矽基材本身的自身氧化層所造成的現象。另外，經由氫電漿處理過後之FTIR圖譜具有二個不同的吸收峰位於 616 及 2090  $\text{cm}^{-1}$  [38,39,40]，各吸收峰表示分子伸張振動的Si-H鍵結。故由傅立業紅外線光譜分析我們可以得到一個定性的量測結果，經過氫電漿處理過之自生氧化層矽基材，其表面同時具有Si-O-Si及Si-H之官能基。

#### 5-3-4-4 二次直譜儀分析

以二次直譜儀分析不同時間氫電漿處理過之自生氧化層矽基材其表面氫濃度，分別取電漿處理時間 0 分鐘、2 分鐘、6 分鐘、8 分鐘、30 分鐘及 60 分鐘之試片做表面分析，由圖 5.50 可以發現經過 60 分鐘的氫電漿處理後，其表面氫濃度是較其它低分鐘數來的高。



由二次直譜儀的分析結果，我們可以證實經過一定時間的氫電漿處理，其表面氫的濃度會較未處理過之自生氧化層矽基材高許多。

#### 5-3-4-5 表面形貌分析

由第三章中的理論中我們可以知道經過電漿處理後，物體的表面形貌會因物理效益或化學效益，產生些許的改變，而與原始形貌有所差異。我們利用場發射電子顯微鏡(FEGSEM)觀察不同時間氫電漿處理過之自身氧化層矽基材其表面形貌，取電漿處理時間 0 分鐘、2 分鐘、6 分鐘、8 分鐘、20 分鐘、30 分鐘及 60 分鐘之試片做觀察，其掃描出之表面形貌圖分別為圖 5.51 至圖 5.57。由圖中可明顯發現經過氫電漿處理過之自生氧化層矽基材，其表面形貌會隨著時間的增加，而有越來越粗糙的現象出現。在只有原生氧化層的矽基材表面，我們可以看到其表面相當的平整，將處理時間提高到 2 分鐘時，可以觀察到表面並沒有明顯的改變，到了處理時間為 6 分鐘及 8 分鐘時，其表面變的有些許的粗糙，當處理時間達到 30 分鐘及 60 分鐘時，其表面形貌明顯的較低時間處理的表面來的粗糙，因此我們可以證實經過氫電漿處理過之自生氧化層矽基材，其表面形貌會有所改變。

#### 5-3-3-6 原子力顯微鏡分析

由場發射顯微鏡的觀察，我們可以知道經過氫電漿處理之自生氧化層矽基材，其表面形貌會有所改變，利用原子力顯微鏡分析可以對表面粗糙度作定量的分析，圖 5.58 至 5.60 分別為氫電漿處理時間 20 分鐘、30 分鐘及 60 分鐘之二維圖及三維圖。在粗糙度值的計算上，我們是以 1.5 微米正方為計算範圍，取此範圍內的平均粗糙度，如圖 5.61 所示。由圖中三種不同處理時間之表面粗糙度值可知，隨著氫電漿處理時間的增長，其表面粗糙度也會跟著增加。

### 5-3-3-7 總和

由以上所有實驗結果可以得知，利用氫電漿對自生氧化層矽基材做預處理，當調變不同的處理時間時，其表面能、附著力、表面粗糙度及表面氫的濃度都會有所改變，隨著電漿處理時間的增加，表面能、附著力、表面粗糙度均會跟著增加，而在預處理時間達到一定的長度時，其表面氫濃度也可明顯的發覺較低時間來的高。由 FTIR 之圖可以知道經過電漿預處理，其表面會產生新的官能機 Si-H 鍵結，同時也會有 Si-O-Si 的存在，比較預處理 30 分鐘及 60 分鐘，可以發現預處理時間 60 分鐘，其表面粗糙度及表面氫的濃度均明顯的增加，而其附著力也提升了許多，故我們初步推斷增加附著力的因素，可能是來自兩部分，第一為因氫電漿的處理，使其表面發生化學效應，產生新的官能機 Si-H 鍵結，原先在表面上的 Si-O-Si 鍵結，會漸漸被此 Si-H 鍵結所取代。第二為因氫電漿的處理，使其表面發生物理效應，造成表面形貌的改變，表面粗糙度增加，產生機械鎖合的效應，因此其附著力能有所增加。因此我們可以利用調變不同的氫電漿預處理時間，來增加其薄膜的附著力。

### 5-4-3 氣體流量之影響

#### 5-4-3-1 刮痕試驗

在氫氣流量條件上，本論文除了最佳化參數的 800sccm，另外選擇了四種不同的氣體流量，依序為 400sccm、500sccm、600sccm 及 700sccm，其刮痕之 SEM 圖分別為圖 5.62 至圖 5.65，由刮痕試驗之結果可以發現，隨著氫氣流量的增加，薄膜附著力也會有增加的趨勢出現，其臨界載重在氫氣流量 400sccm 時為 38.113mN，而在氫氣流量 800sccm 時為 50.507mN，增加了 32.519%，其中，以在 400sccm

至 500sccm，增加了 6.694mN 為最多，如表 5.9 及圖 5.66 所示。

#### 5-4-3-2 接觸角分析

利用接觸角量測系統對不同氫電漿氣體流量處理過之自生氧化層矽基材進行三種液體的滴定，圖 5.67 至圖 5.71 分別為氫氣流量 400sccm、500sccm、600sccm、700sccm 及 800sccm 三種液體的接觸角，將這些角度及表 4.4 中不同液體表面能參數代入公式(3.24)、(3.25)及(3.26)中，可以求的不同預處理氣體流量自生氧化層矽基材之表面能，如表 5.11 所示。由圖 5.72 可知當其預處理流量增加時，表面能量亦增加。在 400sccm 時其表面能量為 48.476mN/m，隨著流量增加到 800sccm 時已增加至 52.015 mN/m。其利用電漿流量變化，可增強其表面能到 7.3%。

#### 5-4-3-3 傅立業紅外線光譜分析

以傅立業紅外線光譜分析儀對電漿處理過之矽表面做化學性質分析，圖 5.73 為自生氧化層矽基材在不同氣體流量處理過後的光譜圖。FTIR吸收光譜量測範圍從 400 到 3000  $\text{cm}^{-1}$ 。經由氫電漿處理過後的光譜圖具有三個不同的吸收峰位於 458、800 及 1050  $\text{cm}^{-1}$ ，各吸收峰分別表示Si-O-Si鍵結分子振動類型為搖擺振動(rocking)、彎曲振動(bending) 及伸張振動(stretching)。其主要是來自於矽基材本身的自身氧化層所造成的現象。另外，經由氫電漿處理過後的光譜圖具有二個不同的吸收峰位於 616 及 2090  $\text{cm}^{-1}$ ，各吸收峰表示分子伸張振動的Si-H鍵結。故由傅立業紅外線光譜分析我們可以得到一個定性的量測結果，經過氫電漿處理過之自生氧化層矽基材，其表面同時具有Si-O-Si及Si-H之官能基。

#### 5-4-3-4 二次直譜儀分析

以二次直譜儀分析不同氫氣流量氫電漿處理過之自生氧化層矽基材其表面氫濃度，分別取氫氣流量 400sccm、600sccm 及 800sccm 之試片做表面分析，由圖 5.74 可以發現經過氫氣流量 800sccm 的氫電漿處理後，其表面氫濃度是較其它流量來的高。

#### 5-4-3-5 表面形貌分析

我們利用場發射電子顯微鏡(FEGSEM)觀察經過不同氫電漿氣體流量處理過之自生氧化層矽基材的表面形貌，圖 5.75 至圖 5.79 分別為氫氣流量 400sccm、500sccm、600sccm、700sccm 及 800sccm 的表面形貌圖，我們可以發現其表面形貌有些許的粗糙，這與單單只有原生氧化層的矽基材表面是不一樣的，然而不同的氫氣流量處理，由 FEGSEM 圖觀察似乎並沒有很明顯的改變。

#### 5-4-3-6 原子力顯微鏡分析

由場發射顯微鏡觀察不同流量表面形貌之差別，發現無明顯之變化，為了區分不同流量粗糙度之差別，使用原子力顯微鏡量測其表面粗糙度藉以得到一個確切的數值。圖 5.80 至圖 5.83 分別為氫氣流量 400sccm、500sccm、600sccm 及 700sccm 的二維及三維圖，各種流量之粗糙度值如圖 5.84 所示，在流量為 400sccm 時，其表面粗糙度為 10.105nm，流量為 500sccm 時，其表面粗糙度為 6.317nm，流量為 600sccm 時，其表面粗糙度為 5.36，流量 700sccm 時，其表面粗糙度為 4.818nm，流量為 800sccm 時，其表面粗糙度為 7.3985，由這些結果我們可以發現，表面粗糙度跟流量間並沒有一定的關係。

#### 5-4-3-7 總和

由以上所有實驗結果可以得知，利用氫電漿對自生氧化層矽基材



做預處理，當調變不同的氫氣流量時，其表面能、附著力、表面粗糙度及表面氫的濃度都會有所改變，隨著氫氣流量的增加，其表面能跟附著力會跟著增加，而表面粗糙度及表面氫的濃度並無很明顯的趨勢，比較流量 400sccm 及流量 800sccm，可發現流量 400sccm 表面氫濃度、表面能及附著力均較流量 800sccm 來的低，但其表面粗糙度卻比較高，我們可以更加確定增加附著力的因素，可能是來自先前所提到的兩個部分，一為因氫電漿的處理，使其表面發生化學效應，二為因氫電漿的處理，使其表面發生物理效應，造成表面形貌的改變。

#### 5-5 以鈦為附著力增加層之附著力測試

圖 5.85 為以鈦金屬層為中間層之試片，刮痕試驗所到的 SEM 圖，量測其刮痕起使位置至破壞之長度，並換算成臨界載重的數值，取六條刮痕臨界載重平均值，其值為 69mN，而在本論文中，以氫電漿作為增加附著力的方法，得到之最大臨界載重值約為 77mN，可以發現比添加鈦中間層增加附著力的方法，臨界載重值大 11.6%，由此可證明本論文之方法可以達到一定的要求及水準。