

## 第四章 實驗內容及程序

### 4-1 實驗設備

#### 4-1-1 奈米壓痕試驗機(Nanoindenter)

典型的奈米壓痕試驗系統(Nanoindentation System)的結構主要包含三個部分：移動試片的平台、負載施加傳輸裝置以及位移感測元件。其整個系統的主要結構如圖 4.1 所示。其操作驅動原理主要是利用輸入電流的大小來控制系統上方電磁線圈磁力的輸出，並且疊加一交流電訊號做週次的應力負載，然後透過兩根彈簧所固定的桿件經由探頭將負載施加在待測物的上面。在桿件的移動過程中，是透過三片圓盤狀平行板所組成的電容式位移感測裝置量測因位移而產生的電容改變量，並在壓痕過程中記錄桿件的施力大小及所量測的位移量，如此便可以得到在負載施加過程中的負載-位移的關係。此台儀器除了可以作壓痕測試，另外可以加裝一套側向力量測(LFM)模組，用來執行刮痕(scratch)試驗，在側向力模組中，儀器所能施加的最大正向力為 200mN。本實驗室所使用的奈米壓痕測試系統是由美國 MTS 公司組裝的 Nano Indenter XP & DCM(Dynamic Contact Module)模組，探頭形狀則是 Berkovich 形式的三角錐狀鑽石探頭，如圖 4.2 所示[23]。

#### 4-1-2 附著力測試儀(Adhesion Tester)

拉伸(pull off)試驗所使用的測試儀器為國家奈米實驗室所擁有的附著力測試儀，是由美國方群(QUAD GROUP)公司所設計開發的。其整個架構示意圖如圖 4.3 所示。在試片黏著處理上，是以一根鋁釘(Stud)與薄膜做垂直接合並以夾具做固定，如圖 4.4 所示，鋁釘之直徑為 0.269cm。而本台附著力測試儀所能施加的最大力量為 980N。

#### 4-1-3 原子力顯微鏡(Atom Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡，是利用一個前端裝有微小探針且平行試片的懸臂式彈簧片來偵測表面，其示意圖如圖 4.5 所示。當探針尖端與試片表面接近時，因力場而產生作用力，造成懸臂式彈簧片有微小的偏折，此簧片的彈性變形量，可以利用其後方的 STM 探針所測得，也可以利用電容感應法、光學偵測法感測。

在掃描過程中，簧片的偏移訊號可以轉換成電流，輸入回饋迴路，為了讓作用力的訊號保持一定，所以需控制探針在 Z 方向的位置。因此針尖原子與試片表面原子的作用力便會使探針再垂直方向移動，而此微調距離若以二維函數儲存起來便是試片的表面圖形。因探針與試片的表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在  $10^{-6} \sim 10^{-10}$  牛頓之範圍，因此AFM的解析度可達原子尺寸。

原子力顯微鏡主要有接觸式(contact mode)、非接觸式(non-contact mode)及輕敲式(tapping mode)這三種。

接觸式：探針在掃描時總是接觸著材料的表面，在此操作模式下，探針與試片表面間的作用力是原子間排斥力。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，但因探針與試片間的接觸面積極小，雖然其作用力很小，約只有  $10^{-6} \sim 10^{-10}$  牛頓，仍會損壞試片，尤其是軟性材質，但是較大的作用力通常會取得較佳的解析度，所以選擇適當的作用力便十分重要了。

非接觸式：探針與材料表面總維持著一定的距離，利用原子間的長吸引力凡得瓦力來運作，不過此力對距離變化的敏感度小，因此必須使用調變技術來增強訊號雜訊比。非接觸式 AFM 一般只有 50nm 的解析度，不過在真空中即可得到原子級的解析，此操作方式的發展原因乃是為了解決接觸式損害試片的缺點。

輕敲式：介於接觸式和非接觸式之間探針以高頻在 z 方向振動，但其振幅較非接觸式小，而且每一振動週期中，探針在振盪底部和試片表面接觸一次。與非接觸式比較，由於此式直接接觸樣品表面，因此解析度提高為 5 至 10nm；而與接觸式比較，雖然解析度較差，但破壞試片的機率卻大為降低，同時也較不受摩擦力的干擾。由於高頻率敲擊的影響，對很硬的物體而言，探針針尖可能受損，而對很軟的樣品，則試片仍可能會遭到破壞。

#### 4-1-4 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡(SEM)大體上由二部分組成，一是探測系統，即觀察標本的地方，包括顯微鏡本體和真空系統，另一部分是顯像系統，包括陰極射線管、螢光幕、控制開關和高壓電源。SEM 的原理，是由電子槍內之燈絲發射之電子經由陽極以約 0.2~20KV 之電壓加速，再經由通常包括 1~2 個電磁透鏡使電子聚焦成一微小之電子束再由物鏡聚焦至試片上。掃描線圈通常位於物鏡附近，使電子束掃描過試片表面，電子束沿著試片上做直線掃描，而同時在陰極射線管(CRT)對應著一條水平掃描線，即試片和陰極射線管之間係一對一的同步掃描。SEM 成像實際上並未經由任何透鏡，像之放大完全由掃描線圈控制掃描試片上之面積大小決定，放大倍率即為陰極射線管上影像大小與掃描過試片表面大小之比，此種成像原理其並非真正成像，因真正成像必須有真實的光路徑連接至底片，故對 SEM 而言，像之形成係由試片空間經轉換到 CRT 空間而成。

#### 4-1-5 接觸角量測系統分析儀(Contact Angle System)

本接觸角量測系統分析儀是國家奈米元件實驗室所擁有的，其有別於其他廠牌僅能量測單點接觸角的機台。全自動化的控制，可同時

量測不同液體在試片表面產生的接觸角，本機台具備四個裝填不同溶液的注射針筒，其中三根針筒分別配置純水(D.I Water)、二碘甲烷(Diiodo Methane)、乙二醇(Ethylene Glycol)，而剩餘的一根針筒則可任意配置所需要的液體。本機台接觸角的量測不僅有一般常用的靜態模式(static mode)，還具有增長模式(advance mode)和收縮模式(recede mode)，可反應出介面的粗糙度。此系統可用來從事以下分析：(1)薄膜親水性及疏水性評估。(2)薄膜表面自由能之評估(3)晶圓潔淨製程之評估。(4)光阻去除效果之評估等研究。

#### 4-1-6 傅立葉紅外線光譜儀(Fouier Transform Infrared Spectroscopy)

紅外光譜技術之演進已有相當長之歷史，早年用於新合成化合物之結構鑑定上。紅外光譜(IR)、核磁共振光譜(nmr)與質譜(Mass)三者之結合，一直且仍然是有機化合物最有效之鑑定工具。初期使用的掃描式紅外光譜，乃借助分光器，以光柵分離不同波長之入出射光再逐一測定吸光度。每一次掃描往往費時數十分鐘甚或數小時之久；光譜的解析度和靈敏度亦受到很大限制。Cooley-Tukey 等利用傅利葉數學轉換將干擾譜換成與傳統紅外光譜相同之頻譜圖。所謂干擾譜係以高能脈動波一次激發所有可激發核，藉由干擾器如之幫助，將頻率訊號嵌入刻意造成相位差之同一圖譜的干涉結果。傅氏轉換則是將隱藏之頻率資料加以還原。FTIR 最大之特徵在於其快速掃描能力，僅數十秒鐘即可作多達三十餘次全光譜掃描。對訊雜比之改善有很大之助益，同時由於使用高能脈波光源，在儀器偵測靈敏度及解析度方面亦有大幅之提昇。

#### 4-1-7 集結式電漿輔助化學氣相沉積系統(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)



本機台具有四個不同的腔體，可分別做不同的電漿處理及薄膜沉積。在薄膜沉積的反應中，主要是反應氣體從輝光放電等離子場中獲得能量，激發並增強化學反應，進而進行化學氣相沈積。

#### 4-1-8 電子槍蒸鍍系統(electron-beam evaporation)

此系統是處於不鏽鋼或玻璃所構成之真空室中，而欲蒸鍍之材料則放置於一個由高熔點金屬材料所製成的坩堝中，利用加熱的方式使蒸鍍材料熔化並且蒸發。在蒸鍍過程中，基板溫度對蒸鍍薄膜的性質有很重要的影響。通常基板也要適當的加熱，使蒸鍍原子具有足夠能量，可以在基材表面自由移動，如此才能形成均勻的薄膜。

電子槍蒸鍍乃是利用高能量電子束轟擊蒸鍍材料，以蒸鍍進行薄膜沈積。此電子束是一束高能量的電子，當電子與材料撞擊時，電子的動能會被轉換成熱能，當材料被加熱至熔化的溫度時，會使原子蒸發、到達並附著在基材上。電子束蒸鍍的優點在於加熱面積較小，可以精確控制蒸鍍的速率及薄膜的厚度，並且可應用於蒸鍍高熔點的金屬或者其他的介電質材料。

#### 4-1-9 二次離子質譜儀(SIMS)

二次離子質譜儀若以激發入射源來分類，係以不同離子源入射試片表面，在離子束之照射下產生不同的二次粒子輸出。二次離子質譜儀係將具有足夠能量的一次離子撞擊到試樣的表面，經與固體作用後，然後將表面的原子或分子撞擊出來，呈離子狀態的二次離子，收集至質譜儀，經質譜之分析，而達到試品表面成份元素之定性及定量分析之研究。另外，由於一次入射離子可以適當的聚焦至微小點，並且可掃描試片表面，因此方可利用二次離子質譜儀作顯微影像分析之觀察。二次離子質譜儀主要用來分析固體表面及表面以下 30 微米深

度內的區域和部份液體樣品的表面。此技術乃以一帶能量的離子束撞擊試片表面，產生離子化的二次粒子，再用質量分析儀加以偵測。二次離子質譜儀具有高靈敏度的雜質偵測能力，幾乎對所有元素的偵測極限可達百萬分之一原子密度，對於部份元素的偵測極限甚至可達十億分之一原子密度的優越分析能力，而被廣泛的應用於材料分析上，在微電子元件的發展上更扮演了不可或缺的角色。

### 4-3 試片製作

試片製作的整個製造過程如圖 4.6 所示，首先將具有原生氧化層 (Native oxide) 的矽晶圓置入集結式電漿輔助化學氣相沉積系統的腔體中做電漿表面處理，接著以電子槍蒸鍍系統蒸鍍上一層金膜。

#### 4-3-1 電漿處理

利用集結式電漿輔助化學氣相沉積系統對自生氧化層矽基材作表面電漿處理，在每次電漿處理前，會先將腔體做三十分鐘的清腔動作，以確保腔體中無污染物的存在，而在電漿處理此步驟中主要可為三種不同參數條件的製程，依先後順序分別為製程一、製程二及製程三。

##### 4-3-1-1 製程一

在製程一中，使用氧電漿、氮電漿及氫電漿對自生氧化層矽基材表面做電漿處理，其製程參數皆為時間 30min、功率 300W、氣體流量 400sccm、製程壓力 800mtorr。

##### 4-3-1-2 製程二

在製程二中，以氫電漿對自生氧化層矽基材表面做電漿處理，並

利用田口實驗計畫法 (Taguchi methods) 做參數最佳化設計，在控制因子方面選定四種不同的參數，氬電漿處理之時間 (Time)、射頻之功 (Power) 率、氬氣之流量 (Flow)、製程時之壓力 (Pressure)。各控制因子選取三種不同的水準，分別為時間1min、10min、30min，功率50W、100W、200W，流量400sccm、600sccm、800sccm，壓力500mtorr、650mtorr、800mtorr，如表4.1。這些因子與水準均以A1~A3、B1~B3、C1~C3與D1~D3 代表，例如A1之參數代表時間為1分鐘，依此類推。在參數設計上，四個控制因子與三個水準須選擇之直交表為 $L_9(3^4)$ 如表4.2，再將控制因子與水準結合上直交表，即可得各組實驗之參數，如表4.3。之後以田口法中之望大特性從中找出附著力最佳化的組合。

#### 4-3-1-3 製程三

在製程三中，是以附著力最佳化參數為基底，即氬電漿製程之溫度 250°C，射頻之功率 100W，氬氣的流量 800sccm，處裡的時間 30min，然後分別改變單一因子，即不同製程的溫度 100°C、150°C、200°C、250°C、300°C，不同射頻的功率 50W、100W、150W、200W、250W，不同氬氣的流量 400sccm、500sccm、600sccm、700sccm、800sccm，不同電漿處裡的時間 2min、6min、8min、20min、30min、60min。

#### 4-3-2 沉積金膜

此道製程是以電子槍蒸鍍系統來沉積金膜，先將未經電漿處理及經電漿處理過的自生氧化層矽基材試片至於其腔體中，並以泵將腔體之壓力抽至  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下，接著將電子束打在金的靶材上使之蒸發且沉積於試片的表面上，沉積速率約為每分鐘 1~3 Å，沉積厚度為

3000Å。

#### 4-3-5 後置作業

為了符合刮痕試驗及正向拉力試驗兩種方法所需要的試片尺寸，將已沉積完金膜的四吋晶片，利用鑽石筆切割成 1cm×1cm 的大小，之後利用 CN 膠將試片與鋁釘作接著，放置二小時以上，等待膠完全固化後才作正向拉力測試。

#### 4-4 附著力之量測

##### 4-4-1 刮痕試驗(scratch test)

在本文中，利用 MTS 公司製造的奈米壓痕試驗機所附屬的測向力模組來進行刮痕試驗，探頭為 Berkovich 鑽石三角錐，並以面朝前的方向來進行試驗，整個標準刮痕試驗的流程可分為三個階段，如圖 4.7 所示，第一個階段為初步掃描(first profile)，主要是量測薄膜表面的初始形貌，所施加的正向力為 100uN，以 10um/s 的速率作掃描，第一個階段完成後，探頭會回到原來的位置，以進行下一個步驟。第二個階段為刮痕試驗(scratch experiment)，刮痕的長度為 420um，前面 60um 及後面 60um 是以固定的正向力 100uN 進行刮痕試驗，而中間的 300um 所施加的正向力為 100uN 線性增加到所設定之最大力量值，在這個階段中，同樣是以 10um/s 的速率進行刮痕試驗，刮痕試驗完成後，探頭會回到原來位置，做最後一個步驟。第三個階段為後掃描(post profile)，所施加的正向力為 100uN，依舊以 10um/s 的速率作掃描，主要是用來得到薄膜與基材再刮痕試驗後之殘餘深度及彈性回復。

在刮痕試驗的第二個步驟中，可以得到一個臨界載重(Critical Load)，其定義為使薄膜與基材界面產生破壞所需要的正向力大小。



本論文量測臨界載重的大小主要是藉由 SEM 圖的觀察，由刮痕之 SEM 圖中可以判斷其產生界面破壞的點，量測刮痕初始位置至此破壞點的長度，在計算負載力量與刮痕總長之比例關係，即可得到產生此破壞點所需要的正向力，如刮痕總長為 300um 負載施加力量由 0 到 15mN 線性增加，每 1um 的長度會施加 0.05mN 的正向力，若初始點至破壞點的長度為 100um，則產生破壞時之力量即為  $100 \times 0.05 = 5\text{mN}$ 。

此外亦可由其所得到的資料中，獲得臨界載重值，以刮痕的長度或是施加負載的大小作為橫軸，探頭穿入薄膜和基材的深度或是側向力作為縱軸，作一曲線圖，可以在縱軸上得到一突然下降的點，此點即為第一個破壞發生的點，在配合上掃描式電子顯微鏡之觀察，確認此第一個破壞發生處是薄膜本身的破壞或是界面的破壞，接著我們便可以此臨界載重的大小來判斷附著力的好壞。

#### 4-4-2 正向拉力試驗(pull off test)

測試前先將鋁釘(Stud)以丙酮擦拭乾淨，接著在鋁釘表面塗上 CN 膠，使其與金膜做緊密接合，並以夾具固定兩個小時。附著力測試時先將試片固定於測試台上，以爪行夾具夾住鋁釘，測試開始後爪行夾具會以一定之速度將鋁釘往下拉，直到鋁釘與試片分離為止，此時儀器會停止施力，並顯示施力的大小。

#### 4-5 接觸角之量測

利用三種不同的液體，純水、二碘甲烷及乙二醇，其表面能參數如表 4.4，量測採用的模式是靜態模式，分別以相同的速度及體積在試片表面進行滴定，每個試片進行四次的滴定，藉由影像擷取系統及軟體的分析，得到不同液體不同試片之接觸角，在代入第三章所提出

之計算表面能公式，求得不同試片之表面能。

#### 4-6 傅立業紅外線光譜儀之量測

先將未經電漿處理之自生氧化層矽基材放入腔體中做掃描，可以得到一光譜圖，接著以此光譜圖作為背景源，將經過氫電漿處理過之試片放入腔體中做掃描，即可以得到有氫電漿處理過之 FTIR 圖，將此 FTIR 圖所產生之尖峰處找出，對照相關文獻，即可得知是為何種官能機鍵結。

