

國立清華大學

博士論文

鼓膜測試、奈米拉伸、與奈米壓痕量測薄膜機械  
性質之研究與比較

**Study of Bulge Test, Nano Tensile Tester, and  
Nanoindentation System for Mechanical Properties  
Measurement of Thin Films**

系 別：動力機械工程學系 組別：固力組

學 號：d907712

姓 名：吳忠霖(Chung-Lin Wu)

指導教授：葉銘泉 博士 (Dr. Ming-Chuen Yip)

方維倫 博士 (Dr. Weileun Fang)

中華民國 九 十 八 年 四 月

## 摘要

鼓膜測試為計算薄膜機械性質之簡易方法之一。本文提出新式鼓膜測試之金屬與氮化矽圓形薄膜製程，成功結合離子反應性深蝕刻與氟化氫氣體等乾蝕刻機制釋放薄膜結構。氮化矽薄膜作為保護金屬薄膜之犧牲層；同時也藉由改變氟化氫氣體之參數製作出氮化矽懸浮薄膜。在應用上，圓形的金、鋁及氮化矽等薄膜成功利用此一方法製作，且透過自行架設之鼓膜系統量測計算薄膜之楊氏模數，並與奈米壓痕之量測比較有近似之結果。

為了瞭解奈米拉伸與奈米壓痕量測系統之不確定度，採用ISO GUN規範計算系統的不確定度。標準質量法碼用來校正系統的力量不確定度。此外，光學干涉儀則用來計算系統測長不確定度。此研究可作為在執行薄膜機械性質量測系統不確定度之基礎。更進一步，透過經校正之測試系統研究聚二甲基矽氧烷與奈米碳管複合薄膜之靜態與動態機械性質。為避免團聚效應，透過超音波儀器攪拌複合材料，利用經校正之最大力量為500 mN與行程位移150 mm之奈米拉伸量測系統進行薄膜材料機械性質之量測。複合薄膜動態機械性質如儲存模數與損耗模數亦能藉由此系統獲得，儲存模數隨著碳管含量與頻率增加而提高。最後，奈米壓痕系統用來量測聚二甲基矽氧烷與其結合奈米碳管之複合薄膜機械性質，利用奈米拉伸與壓痕量測複合薄膜之楊氏模數增量有近似之結果。

關鍵字：鼓膜測試、奈米壓痕、奈米拉伸測試

## ABSTRACT

The bulge test is a convenient approach to determine the thin film mechanical properties. This study presents a fabrication process to prepare the circular membrane made of metal as well as dielectric films for bulge test. The process successfully combines the dry etching of DRIE and  $\text{XeF}_2$  to release the test metal films. The  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film is used to protect the metal layers during the release process. By changing the recipe of  $\text{XeF}_2$  etching, the circular  $\text{Si}_3\text{N}_4$  test membrane can also be fabricated. In applications, the circular membranes of Al, Au, and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films were successfully prepared using the present approach. By using these specimens, the bulge test designed in this work was used to determine the thin film Young's modulus. The results by the bulge test show the similar trend with the results obtained by nanoindentation test.

To find out the measurement ability of force and displacement of nano tensile tester and nanoindentation system, we adopted the method suggested in ISO GUN to calculate the uncertainty of this system. The standard weights are used to calibrate the force of the testing system. In addition, an optical method is adopted to evaluate the displacement uncertainty of the system. This research can be used as the basis for calculating measurement uncertainty in performing material tests. Moreover, this study is to investigate the static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) and the mixture of PDMS and carbon nanotubes. The PDMS/CNTs nanocomposites were stirred by an ultrasonic instrument to prevent agglomerations. A calibrated nano tensile tester was adopted in this testing system with maximum load of 500 mN and crosshead extension of 150 mm. The dynamic properties of PDMS/CNTs nanocomposites such as storage and loss modulus can be obtained by this system. The storage modulus increased with the CNTs content and also with the higher frequencies. Finally, the nanoindentation

measurement system was employed to characterize the mechanical properties of PDMS and PDMS/CNTs. The increase of Young's modulus by nanoindentation test has the similar trend with the results obtained by the tensile test method.

**Key words** : Bulge test, Nanoindentation, Nano tensile tester





## 誌 謝

在博士班這幾年期間要感謝指導教授 葉銘泉教授與共同指導教授 方維倫教授。由於兩位教授細心在學術上予以指導，讓學生瞭解在研究學問時應有積極的態度與自省的能力，在待人處事上懂得與人分享及與團隊合作的重要性，兩位教授並在日常生活上時時給予關心協助。另外，也要感謝父母親與家人這幾年在背後的支持與鼓勵，讓我無後顧之憂，能專心致力於研究上。

同時也感謝動機系上授課的教授們，各項課程為學生在研究上奠定良好的基礎。而材料機械性質實驗室(MPL)與微機電實驗室(MDL)歷年學長姐與學弟妹們皆不吝給予協助。感謝材料機械性質實驗室學弟妹們在維護拉伸量測系統與建立各項設備之幫助，有 91 級嘉偉、維倫、智涵，92 級才智、張簡、小斌，93 級正裕、宏遠、建元，94 級建良、彤逸、國書，95 級學楚、亦杰、聖修，96 級建銘、怡伶、恭維，97 級皇碩、鈞淳、佳盈等學弟妹在有形與無形上的幫助，特別感謝正裕在奈米壓痕附著力的研究與學楚在複合薄膜製程上的協助；微機電實驗室則有小哥與欣昌學長在薄膜機械性質研究領域奠定的基礎，馨華學姐在光學干涉儀器設備上的指導與傳承，及阿酷與宏林同學及大寶學妹在製程上給予的幫助，旺申、昌駿、源棟、佐吉、柏勳在奈米壓痕試驗機台上的協助。還有在訂購材料與維護實驗室各項機台的歷屆學長姐與全體學弟妹們，由於眾人的分工與幫助才有良好的設備提供，讓學生在研究設備使用上順利無礙。並感謝一路上適時協助的人們，由於有眾人的協助才能順利完成這本論文，更要感謝工研院量測中心提供先進的奈米拉伸與壓痕量測系統裝置給予莫大的幫助。最後，感謝系上口試委員江國寧教授與台灣大學機械工程學系單秋成教授、中央大學機械工程學系葉維磬教授與中興大學精密工

程研究所林明澤教授提供本論文之建議與勘誤，協助學生順利完成本論文。



## 目 錄

摘 要	I
目 錄	VI
符號說明	IX
表目錄	X
圖目錄	XI
第一章、前言	1
1.1 研究背景.....	2
1.2 文獻回顧.....	3
1.2.1 薄膜機械特性.....	3
1.2.1.1 材料線性彈性模數.....	3
1.2.1.2 殘留應力.....	4
1.2.1.3 附著力.....	5
1.2.1.4 潛變.....	5
1.2.1.5 疲勞.....	6
1.2.2 薄膜機械性質的量測分類.....	6
1.2.2.1 非接觸式量測方式.....	7
1.2.2.2 接觸式量測方式.....	8
1.2.2.3 整合型測試晶片.....	13
1.3 研究目標.....	15
 第二章、奈米壓痕量測系統	 28
2.1 奈米壓痕技術之演進.....	28
2.2 試驗設備與理論計算.....	32
2.3 量測系統不確定度評估與初步量測結果.....	35

2.4 總結.....	37
<b>第三章、改良式鼓膜測試系統</b>	<b>44</b>
3.1 鼓膜理論.....	44
3.1.1 Beams's 理論.....	46
3.1.2 Timoshenko's 理論.....	48
3.1.3 Lin's 理論.....	52
3.2 楊氏模數與附著力鼓膜相關試驗.....	52
3.3 鼓膜試驗量測系統.....	53
3.4 氮化矽與金屬圓形薄膜結構試片準備與製作.....	55
3.5 結果與討論.....	57
3.5.1 鼓膜測試結果.....	57
3.5.2 奈米壓痕測試結果.....	59
3.6 總結.....	60
<b>第四章、奈米拉伸測試與系統校正</b>	<b>79</b>
4.1 奈米拉伸測試機台.....	79
4.2 奈米拉伸試驗機不確定度評估.....	81
4.2.1 力量校正.....	81
4.2.2 位移校正.....	82
4.3 聚二甲基矽氧烷與奈米碳管.....	82
4.4 聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜試片製作.....	85
4.5 奈米拉伸測試結果與討論.....	85
4.5.1 奈米拉伸量測結果.....	86
4.5.2 奈米壓痕量測結果.....	88
4.6 總結.....	89

<b>第五章、結論與未來研究方向</b>	<b>106</b>
5.1 結論.....	106
5.2 未來研究方向.....	107
<b>第六章、參考文獻</b>	<b>108</b>
<b>附錄 A、鼓膜量測薄膜附著力</b>	<b>120</b>
A.1 雙層薄膜結構製程.....	120
A.2 結果與討論.....	121
A.2.1 楊氏模數量測.....	121
A.2.2 薄膜附著力量測.....	122
A.3 總結.....	126
<b>附錄 B、奈米拉伸測試系統不確定度評估</b>	<b>138</b>
B.1 量測不確定度計算.....	138
B.1.1 力量不確定度.....	138
B.1.2 測長不確定度.....	139
B.1.3 高分子薄膜楊氏模數不確定度計算.....	144
B.2 總結.....	148
<b>論文著作</b>	<b>152</b>

## 符號說明

$E$	楊氏模數
$\nu$	蒲松比
$\varepsilon_{ii}$	主應變
$\sigma_{ii}$	主應力
$\dot{\varepsilon}$	應變率
$Y$	雙軸向模數
$H$	硬度
$p$	施加载重
$A$	接觸投影面積
$E_r$	減需模數
$\mu$	剪力模數
$h_t$ ( $h_{max}$ )	穿透壓痕深度 (最大壓痕深度)
$h_f$	卸載之殘留壓痕深度
$h_c$	接觸壓痕深度
$\beta$	形狀因子
$a$	薄膜開口半徑
$t$	管壁厚度(膜厚)
$h$	鼓膜後形變量
$P$	壓力
$R$	圓球半徑
$\sigma_0$	殘留應力
$C_1, C_2$	參數值

## 表目錄

	頁次
表 1.1 多晶矽與碳化矽量測的楊氏模數值.....	17
表 1.2 單晶矽的楊氏模數值.....	17
表 2.1 奈米壓痕量測系統規格.....	38
表 3.1 鋁膜試片尺寸.....	61
表 3.2 金膜試片尺寸.....	61
表 3.3 氮化矽薄膜試片尺寸.....	61
表 4.1 複合薄膜製程溫度 100°C 之楊氏模數與不同應變下應力值...	90
表 4.2 複合薄膜製程溫度 150°C 之楊氏模數與不同應變下應力值...	90
表 4.3 聚二甲基矽氧烷與 4.0wt% 碳管奈米複合薄膜減縮模數與硬度值 .....	91
表 B.1 奈米拉伸不確定度計算.....	149
表 B.2 雷射零點的漂移量.....	149
表 B.3 測長系統量測重複性數據.....	150

## 圖目錄

	頁次
圖 1.1 潛變之三階段示意圖.....	18
圖 1.2 共振法理論示意圖.....	18
圖 1.3 ISDG 應變量測示意圖.....	19
圖 1.4 鍍金線試片示意圖.....	19
圖 1.5 多晶矽試片電子顯微鏡示意圖.....	20
圖 1.6 試片與測試系統接合示意圖.....	20
圖 1.7 靜電力夾持拉伸測試示意圖.....	21
圖 1.8 絕緣薄膜靜電力夾持示意圖.....	21
圖 1.9 微拉伸試片示意圖 I.....	22
圖 1.10 微拉伸試片示意圖 II.....	22
圖 1.11 樑彎曲測試電子顯微鏡示意圖.....	23
圖 1.12 碳化矽懸臂樑電子顯微鏡示意圖.....	23
圖 1.13 Sato(a)整合型測試晶片(b)測試試片電子顯微鏡示意圖.....	24
圖 1.14 外加載重剖面示意圖.....	25
圖 1.15 破壞測試晶片示意圖.....	25
圖 1.16 測試晶片示意圖.....	26
圖 1.17 微機電致動器電子顯微鏡與試驗架設示意圖.....	26
圖 1.18 微拉伸測試晶片示意圖.....	27
圖 2.1 奈米壓痕試驗系統結構示意圖.....	39
圖 2.2 Hysitron 奈米壓痕試驗機.....	39
圖 2.3 奈米壓痕試驗的負載-位移曲線圖.....	40
圖 2.4 壓痕過程中接觸深度變化示意圖.....	40
圖 2.5 奈米壓痕量測系統力量校正架設圖.....	41



圖 2.6 奈米壓痕量測系統位移校正架設圖.....	41
圖 2.7 氮化矽薄膜壓痕測試的負載-位移曲線.....	42
圖 2.8 氮化矽薄膜壓痕深度與楊氏模數關係圖.....	42
圖 2.9 氮化矽薄膜壓痕深度與硬度關係圖.....	43
圖 3.1 球面理論示意圖.....	62
圖 3.2 雙面平台鼓膜測試示意圖.....	62
圖 3.3 三次元表面干涉儀.....	63
圖 3.4 鼓膜系統(a)系統架設示意圖(b)真空腔體.....	64
圖 3.5 鼓膜系統架設.....	65
圖 3.6 ER-3000 電子壓力控制器.....	65
圖 3.7 設定壓力與實際壓力顯示圖.....	66
圖 3.8 PG-30 感測器校正圖.....	66
圖 3.9 光學干涉儀系統校正片.....	67
圖 3.10 金屬薄膜結構製程圖.....	68
圖 3.11 懸浮 (a)鋁膜 (b)金膜 (c)氮化矽薄膜.....	69
圖 3.12 氮化矽薄膜正視與背視圖.....	70
圖 3.13 鋁膜在不同壓力下(a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖.....	71
圖 3.14 金膜在不同壓力下(a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖.....	72
圖 3.15 氮化矽薄膜在不同壓力下(a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖.....	73
圖 3.16 最大位移量測示意圖.....	74
圖 3.17 鋁膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖.....	74
圖 3.18 金膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖.....	75
圖 3.19 氮化矽薄膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖.....	75
圖 3.20 浦松比與 $C_2$ 參數之關係圖.....	76
圖 3.21 鋁膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖.....	76

圖 3.22 金膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖.....	77
圖 3.23 氮化矽薄膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖.....	77
圖 3.24 奈米壓痕試驗(a)鋁膜奈米壓痕載重-卸載曲線圖(b)金膜奈米壓痕載重-卸載曲線圖.....	78
圖 4.1 奈米拉伸量測系統.....	92
圖 4.2 奈米機械致動傳感器.....	92
圖 4.3 Instron 8848 微拉伸測試機.....	93
圖 4.4 奈米拉伸系統力量校正示意圖.....	93
圖 4.5 質量法碼追溯圖.....	94
圖 4.6 奈米拉伸位移校正架設圖.....	94
圖 4.7 位移校正干涉儀路徑圖.....	95
圖 4.8 奈米碳管高分子複合薄膜製程.....	95
圖 4.9 聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜試片.....	96
圖 4.10 奈米複合薄膜在溫度 100°C 製程參數之應力-應變曲線圖.....	96
圖 4.11 奈米複合薄膜試片拉伸試驗頸縮現象.....	97
圖 4.12 奈米複合薄膜在溫度 150°C 製程參數之應力-應變曲線圖.....	97
圖 4.13 比較不同碳管含量在兩溫度參數下之楊氏模數值.....	98
圖 4.14 比較不同碳管含量在兩溫度參數下之體積電阻值.....	98
圖 4.15 奈米壓印之奈米複合薄膜微結構.....	99
圖 4.16 聚二甲基矽氧烷與奈米複合材料薄膜應力-應變曲線圖.....	99
圖 4.17 聚二甲基矽氧烷之拉伸試驗破壞斷面.....	100
圖 4.18 奈米碳管為 1.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面.....	100
圖 4.19 奈米碳管為 2.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面.....	101
圖 4.20 奈米碳管為 4.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面.....	101
圖 4.21 奈米碳管與高分子基材連結之電子顯微鏡示意圖.....	102

圖 4.22 聚二甲基矽氧烷薄膜試片在不同頻率下之(a)儲存與損耗模數 (b)損耗正切.....	103
圖 4.23 聚二甲基矽氧烷與含碳管不同重量百分比複合薄膜在 40 Hz 頻率下之(a)儲存與損耗模數(b)損耗正切.....	104
圖 4.24 聚二甲基矽氧烷與重量百分比 4.0wt% 奈米碳管之奈米壓痕載 重卸載曲線.....	105
圖 A.1 圓形氮化矽薄膜電子顯微鏡圖示(a)背視圖(b)前視圖.....	127
圖 A.2 雙層薄膜結構製程圖.....	128
圖 A.3 待測試片與真空腔體接合.....	128
圖 A.4 鼓膜測試壓力與位移關係圖.....	129
圖 A.5 薄膜附著力測試微結構電子顯微鏡圖示(a)十字形(b)交叉形(c) 十字樑形.....	130
圖 A.6 鋁膜粗糙度量測結果示意圖.....	131
圖 A.7 微結構前後受力之干涉條紋圖.....	131
圖 A.8 十字形結構受殘留應力之量測結果.....	132
圖 A.9 十字形結構受正壓 309 KPa 之量測結果.....	132
圖 A.10 形式 I 之壓力與變位關係圖.....	133
圖 A.11 交叉形結構受殘留應力之量測結果.....	133
圖 A.12 交叉形結構受正壓 298 KPa 之量測結果.....	134
圖 A.13 形式 II 之壓力與變位關係圖.....	134
圖 A.14 十字樑形結構受殘留應力之量測結果.....	135
圖 A.15 十字樑形結構受正壓 286 KPa 之量測結果.....	135
圖 A.16 形式 III 之壓力與變位關係圖.....	136
圖 A.17 三種形式之雙層薄膜高度差與壓力之關係.....	136
圖 A.18 三種形式之薄膜受力與最大變位之關係.....	137

圖 A.19 試片破壞示意圖.....	137
圖 B.1 聚二甲基矽氧烷應力-應變曲線圖.....	151



## 第一章、前言

近年來消費性電子產品的高度成長，造就了 IC 設計與半導體等相關產業的興起。而另一方面，利用半導體製程能大量生產製作之機電整合產業亦逐漸成型，亦即所謂的微機電系統 (MEMS, Microelectromechanical system) 的相關應用。早在 1959 年諾貝爾得主費曼博士 (Dr. Feynman) 於參加美國加州理工學院物理學年會時的演講稿 [1] 便已提出可動元件微型化的觀念，如今在許多量產元件的應用上已應證了其當初的概念。比如微感測器與致動器在光通訊微機電 (Optical and RF MEMS) 中的應用，以德州儀器公司所開發的數位光源處理技術 (DLP™, Digital Light Processing) 中所利用的數位反射微鏡面元件 (Micro mirror device) 為其核心晶片，為目前商用投影機產品大多採用之元件。而商用手機中使用的濾波器或汽車與數位資訊產業上所應用的加速度感測器 (Acceleration sensor) 皆具有提高產品之商業價值；在生醫領域中的檢測晶片，醫療上常作為判斷疾病或提供投藥之用途，且批次大量製造價格低廉的生物晶片具有可拋棄式與易於銷毀減少病菌傳染的發生等優點。在微小化的世界中衍生出許多優點，如精準化、批次製造與材料使用上的減少降低了成本。然而，微觀中許多原理已不能從巨觀的角度上去思考，比如表面張力的作用對於製造尺寸較大的機械元件而言大多是不需考量的效應，但在微型化精密傳感器應用卻佔有一定的影響。其中半導體、微機電、太陽能及顯示器等產業皆需應用到微奈米之薄膜製程技術，所設計製作元件與採用的薄膜材料特性息息相關。此外，薄膜材料本身所呈現之機械性質亦關係著產品之壽命與可靠度。加上元件製程中所製作之薄膜，其機械特性已部份迥異於巨觀的塊狀材料 (Bulk material)，故對於薄膜機械性質測變為一重要之研究標的。



## 1.1 研究背景

一般所謂的機械性質包含材料的楊氏模數(Young's modulus)亦即所謂的彈性模數、極限強度、殘留應力、疲勞、潛變與附著力(Adhesion)等特性。而薄膜材料的機械性質可能由於製程的差異性造成極大的不同，比如溼熱氧化(Wet thermal oxidation)與乾氧化(Dry thermal oxidation)沉積的二氧化矽薄膜，量測出具有不同的楊氏模數數值。甚至，由於製程參數的不穩定亦會造成性質的變化。為能準確的測得薄膜材料的機械性質，學術與產業界各自研究與開發設計了各種測試試驗與分析薄膜機械性質之量測技術。

由於微奈米級薄膜尺寸因素，傳統之量測方法不易用來求取薄膜之機械性質。數十年來，開發相關薄膜機械性質量測技術，如鼓膜測試法(Bulge test)、微奈米拉伸試驗機(Micro/Nano tensile tester)與奈米壓痕測試(Nanoindentation method)等方法。在上述方法中，鼓膜測試為一非接觸透過壓力與變形之關係計算出薄膜之殘留應力與楊氏模數值；而奈米拉伸測試系統，由於具有小力量與精密位移之傳感器，因此可廣泛應用於量測薄膜材料、纖維與線材(Fiber/wire materials)之降伏強度與楊氏模數。而奈米壓痕量測方法則是由傳統硬度機的系統演變而來，透過壓痕針頭與薄膜材料的接觸，利用力量卸載曲線斜率與接觸面積的變化來量測薄膜機械性質如硬度與材料之楊氏模數，更進一步可透過側向力模組來探究薄膜之層間附著力。

本論文將分別闡述以上三種方法之量測薄膜機械性質之結果，包含利用之鼓膜測試系統、奈米拉伸試驗機(Nano UTM)及奈米壓痕量測系統進行探討薄膜材料之機械性質。其中微奈米拉伸試驗機可解決微小施力問題，並搭配光學系統裝置，以利試片與量測系統接合與對準。就目前而言，何種方法將會是微系統材料機械性質測試的標準方

法尚無定論，因此期望客觀的藉由本研究之結果提供量測方法上之差異性，有助於建立薄膜機械性質之資料庫，更進一步可提供為相關產業元件設計之參考依據。

## 1.2 文獻回顧

以下將針對薄膜機械性質的種類與量測機械性質技術之相關文獻回顧與探討：

### 1.2.1 薄膜機械特性

薄膜材料由於應用的不同，其所要求的機械性質亦有所區分。一般材料在其線性彈性範圍內受應力( $\sigma$ )產生應變( $\epsilon$ )的比值常數( $E$ )，即彈性常數。另外，薄膜之殘留應力與薄膜層與層堆疊間的附著力亦為重要之性質。而隨時間效應與反覆週次負載相關的則有潛變與疲勞等機械性質。

#### 1.2.1.1 材料線性彈性模數

當對一材料施加载重，在釋放該應力後，材料應變回復到原先狀態，且在應力-應變之間關係為線性時，稱為材料之線性彈性。考慮均質材料的線性彈性變形，藉由廣義虎克定律(Hooke's Law)中的楊氏模數與浦松比(Poisson's ratio)描述材料的行為。

$$E\epsilon_{xx} = \sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (1.1)$$

$$E\epsilon_{yy} = \sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) \quad (1.2)$$

$$E\epsilon_{zz} = \sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (1.3)$$

其中  $E$  為材料之楊氏模數， $\nu$  為浦松比，而  $\varepsilon_{ii}$  與  $\sigma_{ii}$  分別為組成的主應變與主應力。

對於考慮在雙軸向平面應力狀態下 ( $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$ ， $\sigma_{zz}=0$ )，應力與應變之關係為：

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_{xx} \quad (1.4)$$

其中  $E/(1-\nu)$  等於  $Y$  為雙軸向模數 (Bi-axial modulus)，當薄膜沉積在雙軸向應力狀態下時，薄膜彈性行為通常利用此一數值來描述。

#### 1.2.1.2 殘留應力

薄膜主要殘留應力分為內應力 (Intrinsic stress) 與薄膜沉積於基材 (Substrate)，由於兩者間之熱膨脹係數 (CTE, Coefficient of thermal expansion) 不匹配，所造成之殘留應力。內應力主要來源為薄膜材料特性所產生，如需藉沉積之薄膜自身微觀結構缺陷所造成之應力及薄膜與基材間之拘束力所造成之應力。而鍍膜製程中，薄膜材料與基材熱膨脹係數差異，加上鍍膜後需冷卻至室溫，溫度變化導致殘留應力發生。如金屬薄膜鍍在矽基材上，在冷卻至常溫過程中，由於金屬薄膜熱膨脹係數一般高於矽基材，導致了殘留拉應力的發生。由於薄膜乃附著於基材上，產生的殘留應力無法獲得釋放，較大的殘留應力可能會造成薄膜產生塑性變形，並且讓薄膜與基材間產生如微裂縫與脫層 (Delamination) 進而導致兩層間之剝離 (Debond)。另外，隨著薄膜厚度的增加，薄膜的應變能增加，因此一般厚膜具有較大的殘留應力。更甚，由於變形的產生造成整體元件產生較大曲率的變化，容易妨礙下一道製程中的平整與對準性，進而影響元件之良率 (Yield)。



### 1.2.1.3 附著力

所謂附著力泛指材料間的介面特性，為介面能夠抵抗機械分離的能力。通常介面間附著力的形成包含凡得瓦力、分子間的鍵結力或靜電的吸附力等。而通常附著力是藉由試驗所求得，亦稱為附著強度，分為剝離基材上單位面積薄膜所需的力量與剝離薄膜所需的能量。由於不知道力量的分佈情況，所以難以進行力量和能量的換算。一般根據所採用的量測方法來表示其附著力。另外，薄膜層與層間或薄膜與基材間的介面強度在受到外在力量時，由於薄膜本身具有殘留應力的狀況下，相互吸附的兩層間容易因此產生破壞。如壓應力可能造成薄膜與基材間發生挫曲(Buckling)行為；而拉應力則可能讓薄膜與基材間產生撕裂(Peeling)，這些過程的原因大多由於薄膜彈性應變能的釋放超過從基材移除薄膜所需要的能量。因此，層跟層之間的介面附著力強弱著實為影響元件可靠度因素之一。

### 1.2.1.4 潛變

材料在固定應力的作用下，隨著時間增加進而產生緩慢且連續變形的行為稱之為潛變。一般來說，潛變測試中的時間-應變曲線(Time-Strain curve)可分為三個階段，如圖 1.1[2]所示，第一階段為初期：此時應變率增加速度逐漸減緩，稱為暫態潛變(Transient-state creep)。在第二階段時：應變率幾乎為一定值且不隨時間改變，故稱為穩態潛變(Steady-state creep)。第三階段潛變：此時應變率改變忽然加劇，並造成材料的破壞。對於黏彈性(Viscoelastic)材料如金屬薄膜與高分子材料較容易隨著時間的變化而產生潛變與鬆弛(Relaxation)等現象。

### 1.2.1.5 疲勞

“疲勞”可定義為材料受到週期性的應力或應變，導致材料產生漸進式的破壞，而其所受的應力或應變小於極限強度或最大應變。這個名詞首先在 1840 年被提出用來表示循環負載。而德國工程師 August Wöhler 首次有系統的進行關於金屬車軸的疲勞破壞實驗，提出疲勞特性曲線及疲勞極限(Fatigue limit)的論點來描述疲勞的特性，並指出應力範圍是影響疲勞極限的主因[3]。在 1946 年 ASTM E9.1 正式將“疲勞”一詞列入 ASTM 標準，主旨在於對結構體壽命的評估。

微機電元件如光學致動器，由於時常得操作在反覆高頻與劇烈震盪狀態下，薄膜能否承受高負載的循環應力就顯得十分重要。一般來說，受循環負載的塊狀材料，其裂縫產生大都開始於應力集中的缺陷處，隨著裂縫的延伸導至材料最後破壞。相較於塊狀材料，薄膜由於製程的方式，在堆積的過程中不易發生缺陷，疲勞裂縫的形成亦能被具高降伏應力的薄膜所抑制，減少在受反覆應力時產生差排(Dislocation)效應，因此能承受較高的負載次數。

### 1.2.2 薄膜機械性質的量測分類

近年來，學者嘗試藉由各種實驗的方法來獲得薄膜材料的機械特性[4-9]。雖然，薄膜材料的機械性質可透過各種實驗的技術來獲得，但是由於微小尺寸的試片與測試機台整合不易，且薄膜在受負載後變形量過小，導致部份特性量取的困難。近年來，在各類測試系統不斷的提高解析能力並配合精準的黃光微影技術製作試片，逐漸減少量測的不確定度因素。將常用之薄膜機械性質量測技術分類，有透過非接觸式的方式施加壓力或頻率對整體(Global)薄膜結構進行量測之方法，如鼓膜測試與懸臂樑共振法(Cantilever beam resonator)；而接觸式中利用試片整體性之量測方式則有拉伸測試與樑彎曲方法

(Beam-bending method)及對試片局部(Local)批次進行統計數據之奈米壓痕量測試驗；最後則是整合型的晶片設計量測薄膜機械性質元件，其相關文獻描述如下：

### 1.2.2.1 非接觸式量測方式

非接觸式量測方式的定義為對於待測試片所施加的負載屬於非直接接觸者，分別為鼓膜測試所施加之壓力與透過雷射激振之共振法。

#### (i)鼓膜測試

鼓膜測試為一種非接觸式的量測方式，利用薄膜在密閉環境中受壓力作用後產生出平面位移，再藉由如光學干涉儀等系統量測其最大變形量之值，透過壓力與位移之關係來推估薄膜之楊氏模數。在 1959 年，學者 Beams[10]等人對於多晶與單晶系的金與銀等薄膜進行鼓膜試驗，並假設一圓球蓋理論(Spherical cap assumption)配合試驗量測出金與銀膜的楊氏模數與殘留應力，並觀察到隨著薄膜厚度的減少，量測之材料強度有所提升。Yang[11]等人則是利用鼓膜測試量測金-鎳(Au-Ni)與銅-鈹(Cu-Pd)金屬複合薄膜之雙軸向模數。Small 與 Nix[12]則是透過有限元素的分析，找出初始條件與實驗不確定度較被選擇於分析之模型更易影響鼓膜試驗計算材料機械性質之結果。

近年來利用晶片的晶格特性，較多學者使用濕蝕刻製作矩形的幾何鼓膜試片。然而，矩形試片為具有四個奇異點(Singularity)且為不連續之邊界有應力集中等問題，且大多為假設之數值近似解。此外，懸浮的單層金屬圓形薄膜不易製作。過去研究中[13,14]，單層金屬的薄膜材料特性大多利用雙層膜複合材料理論，藉由沈積於已知材料上來進行模數的萃取。在對於複合膜施加負載中，兩疊層膜的邊界拘束與層跟層間的交互影響較單層薄膜來的複雜，易造成理論與試驗之誤

差。

## (ii)共振方法

共振的技術也是一種外加刺激的方法。簡單來說，就是藉由外在效應使得結構產生共振，利用共振模態頻率來求得材料之楊氏模數。示意圖如圖 1.2 所示，可使用雷射光來激發懸臂樑的共振，如圖中公式藉由已知的頻率來求得材料之彈性係數。相關文獻包含[15-17]，如 1973 年 Peterson[15]利用低壓化學氣相沉積(LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition)與蝕刻技術製做的多晶矽微懸臂樑，在靜電力負載下使其產生週期性振動，經由測得之自然頻率來推得該材料之楊氏模數。而於 1991 年 Zang[17]等人亦利用同樣機制量測於真空下單晶矽之楊氏模數與殘留應力。2001 年 Herman 與 DeVoe[18]等人利用機械激發與光學偵測多重懸臂樑之共振頻率量測半導體積體電路製程之二氧化矽、金屬鋁膜與多晶矽等薄膜之楊氏模數。大體來說此共振法之缺點與樑彎曲類似，由於蝕刻時會造成懸臂樑試片截面並非完全的矩形(如為梯形截面)，且有邊界效應影響之發生。雖然，部份問題已經由 Tsai 與 Fang[19]於 2003 年研究共振法量測薄膜機械性質進行分析與探討獲得解決；並透過彎曲與扭轉兩振動模態比較來萃取薄膜材料之浦松比。但共振法仍有無法量取薄膜附著力及潛變等機械特性之缺憾，且受環境效應容易造成頻率漂移，進而影響量測之結果。

### 1.2.2.2 接觸式量測方式

接觸式量測方式則為對於待測試片所施加的負載屬於直接接觸者，分別為微拉伸測試、奈米壓痕與樑彎曲等技術。

#### (i)微拉伸測試

對於巨觀材料來說，其機械性質之量測大多採行直接拉伸測試之



方法。Sharpe 等[20]人於 1997 年提出干涉儀應變/位移應變規(ISDG, Interferometer strain/displacement gage)的量測技術進行薄膜之機械性質的研究，如圖 1.3 所示。主要是在試片上設計兩條鍍金線如圖 1.4，當試片受力伸長產生變形，金線位置改變，經光線照射後會產生干涉條紋(Interference pattern)，藉由條紋變化可求得應變之大小。其採用之多晶矽試片製程為由北卡羅來納州微電子中心(MCNC, Microelectronics Center of North Carolina)所開發之共用晶片製程(MUMP's, Multi-User MEMS Process)，試片如圖 1.5 所示。其拉伸測試系統為採用壓電傳感器與空氣軸承。此處空氣軸承的運用乃為了減少摩擦力對施加载重之影響，因試片受拉力作用時，可能僅需微力等級力量便能造成試片破壞，而一般液壓式的軸承所造成的摩擦力過大，使得量測結果產生誤差。至於試片與夾具的結合如圖 1.6 所示，固定試片待移除兩側支撐後方進行拉伸試驗，此測試方法亦可用來進行疲勞測試試驗，另文獻[21]中則利用拉伸測試探討應力集中對薄膜材料強度之影響。

由於上述拉伸測試方式，對於試片之夾持與對準不易，於1998年Tabata等人[22]則提出一種靜電式的夾持(Gripper)的構想，圖1.7為其示意圖，應用電壓施加在探針上生成靜電力，藉以吸附薄膜試片並藉以固定其位置，而後施加拉力直至試片斷裂。在試片斷裂後，可在試片與探針間施加反相電極，分離探針與斷裂試片。試驗結果經摻雜後之材料強度明顯下降。並利用韋伯函數進行曲線趨合，發現在固定試片寬度時，不同長度之試片其分佈趨勢較為分散可知長度影響強度情形較為明顯；而在固定長度下改變不同試片寬度，發現試片分佈較為接近，可知寬度對材料機械性質之影響性不明顯。此法雖有效改善薄膜不易夾持之問題，但缺點在於試片與吸附物體之間具有間隙，會

造成非單純直接拉伸，而有彎曲力矩之效應，進而影響量測之結果。

Tsuchiya[23]等人則在 2000 年則進行環境效應對薄膜材料之影響，進行有關受濕度效應的二氧化矽薄膜的強度測試。由於薄膜本身不具導電性，故修正文獻[22]之技術，利用在探針與試片上分別鍍上電極，在施加電壓後可藉由電極產生靜電吸力，而靜電力量用來固定試片卻不會損傷及試片，該夾持方式如圖 1.8 所示。試片製程為面形微加工製程，主要的二氧化矽薄膜為利用化學氣相沉積生成，而多晶矽薄膜則作為犧牲層，鈦薄膜則作為自由電極，最後利用氫氧化四甲基銨溶液(TMAH, Tetramethylammonium hydroxide)進行犧牲層的蝕刻，獲得薄膜微結構試片。測試的試片分為拉伸測試試片與破壞測試試片(具有缺口試片)，分別用來測試薄膜的極限強度與破壞韌性。在固定寬度改變長度與固定長度改變寬度試片中皆發現在真空中拉伸強度皆高於大氣環境下，得知濕度確實對薄膜材料產生影響，量測結果真空中平均的拉伸強度約為 1.2~1.9 GPa；大氣下平均拉伸強度為 0.6~1.0 GPa。薄膜之破壞韌性特性亦有相似之結果，在真空中破壞韌性約為 1.3~2.0 MPa m<sup>1/2</sup>，大氣環境下則為 0.6~0.9 MPa m<sup>1/2</sup>，薄膜材料受溼氣影響後破壞韌性約下降 45%。

2007年Barbosa[24]等人則利用微拉伸測試與藉由低頻高電流密度交互電流引發之熱機械疲勞測試(Thermomechanical fatigue test [25-26])兩種方法量測鋁膜拉伸強度等機械性質，其試片如圖1.9所示，設計一圓形負載孔洞協助對準進行拉伸試驗。同年Malhaire[27]等人亦著重在試片設計製作上，其試片如圖1.10所示，試片亦採兩側橋式樑支撐以利微小試片之夾持。並利用一新式的微拉伸系統，其中包含了由直流微馬達所致動的夾置兩端，以及用來量測兩可動夾置具相對位移的雷射位移感測器，至於負載則是由微型之壓阻式元件提

供，還包含了壓電式換能器使得該系統能作應力循環之疲勞測試。此外，為了對微拉伸試驗進行即時觀察，測試平台可放置於掃描式電子顯微鏡中。此方法雖然不受待測材料種類的限制，但是除了要有特殊機台之外，仍有試片夾持對準之問題。

綜觀而言，微拉伸測試屬於接觸式的整體擬靜態(Quasi static)方法。但對於微機電元件，由於尺寸僅在數百微米間( $\mu\text{m}$  scale)，要採直接拉伸的技術相對而言有其困難性，如試片的固定與對準、變形量量測困難與量測的精準度等。

## **(ii) 奈米壓痕試驗**

近年逐漸成熟的奈米壓痕測試技術[28-31]為利用特定針頭對待測薄膜進行壓痕測試，經施力與接觸投影面積之計算與從試驗獲得載重-位移的卸載曲線斜率，進而求得薄膜材料之楊氏模數。由於傳統的硬度測試是藉由施加負載與量測殘餘壓痕的投影面積間比值求得材料的硬度值，但在探頭卸載後會導致有部分的材料彈性回復，改變實際投影面積大小，可能造成量測之硬度值產生誤差。而奈米壓痕測試因利用壓痕深度值經由面積校正公式的換算以求得精確接觸投影面積。故此技術不須額外透過後續的掃描壓痕影像以求得接觸面積值，因此更易於微奈米尺度下的薄膜材料機械性質測試。而試驗中所量測之待測薄膜，僅需在如晶片等基材上沉積欲探討之薄膜材料，即可用來求得該材料之機械性質如楊氏模數、硬度等。而針對薄膜與基材間或薄膜之間附著力則亦可透過奈米壓痕試驗機之側向力模組進行探討臨界載重(Critical load)分析薄膜剝離與脫層等現象。目前奈米壓痕試驗系統廣為產業界與學術界用來量測薄膜材料機械特性如楊氏模數與薄膜硬度等特性，然而在試驗過程中存在著許多效應都會直接或間接的影響量測值如浦松比的不確定性。相關的修正理論與分析

亦為學者持續進行研究與探討。

從文獻上的理論分析與實驗探討中，發現一般而言薄膜比基材軟的情況下，薄膜的材料性質量測值不易受基材影響；而薄膜比基材硬的情況下，壓痕深度須遠小於膜厚以避免基材效應的影響。然而，奈米壓痕測試法的量測範圍侷限於局部區域的量測，且通常只能測得對應於薄膜壓痕深度之楊氏模數，而不是代表薄膜整體結構的機械性質。且量測結果也易受環境熱漂移(Thermal drift)、儀器柔度(Compliance)、探針幾何、薄膜表面粗糙度、基材效應或薄膜外翻(Pile-up)與下沉(Sink in)等因素而影響量測值。另外，探針針頭面積損耗及探針與薄膜接觸截面積判斷上之差異造成量測值有所誤差之情形。

### (iii) 樑彎曲測試

在 1957 年 Pearson[32]等人使用此技術來計算矽的機械特性，相較於直接拉伸測試的方法而言顯得較為容易。至於使樑彎曲的方法可藉由原子力顯微鏡之探針或微硬度計探針對一懸臂樑之端點施加载重。其原理為對一長  $L$  之懸臂樑邊端施以一載重力量為  $P$ ，造成有  $\delta$  大小的變位，其值為  $\delta = PL^3/3EI$ ，其中  $E$  為楊氏模數， $I$  為慣性矩其值與樑的截面積大小相關，若截面積寬度為  $B$  高度為  $h$ ，則慣性矩  $I = Bh^3/12$ ，當施加固定載重後，藉由儀器測得變位，便可求得楊氏模數之數值。相關文獻如[32-34]等，Johansson[34]等人則量測單晶的矽晶片，該試片尺寸為寬 75-240  $\mu\text{m}$ 、厚度 8-16  $\mu\text{m}$  與長度 75-500  $\mu\text{m}$ ，再透過探針對一懸臂樑施力，如圖 1.11 所示，施加力量後，薄膜變形量則藉由應變規的使用來獲得。Serre[35]等人則於 1999 年利用原子力顯微鏡探針來進行對多晶矽與碳化矽(SiC)等材料進行彈性模數之量測。其試片如圖 1.12 所示，使用的兩種不同探針分別為矽與氮



化矽材質。為了使施加载重時易於對準，於試片前端上製作一凸塊，以加強對準的精度，試驗結果如表 1.1 所示。

該方法可歸納為接觸式的整體靜態量測技術，其優點為應用之理論較為簡易，試片製做僅需一道黃光微影製程(Photolithography)並搭配濕蝕刻來製做懸臂樑薄膜，但由於蝕刻容液選擇比問題對於薄膜試片造成於薄膜厚度方向上會有薄膜尺寸變異，而導致計算理論值時會有較大之誤差。且此法僅適用於薄膜楊氏模數之萃取，尚無法利用此方式來進行如薄膜附著力、潛變等機械特性之探討。

### 1.2.2.3 整合型測試晶片

近年來，透過整合式設計之材料測試元件亦大量為學者所開發。1996 年 Sato[36]等人提出結合測試架構與試片的方式，設計整合型測試晶片。2001 年亦發表相關文獻[37]，其整合晶片的測試元件(On-chip testing device)如圖 1.13(a)所示，試片中包含微試片(Micro-specimen)、載重槓桿、一對扭轉桿(Torsion bars)與支撐衍架。待測試片形狀如圖 1.13(b)所示，底端圓弧的設計乃是為了減少薄膜結構試片應力集中之影響。試片的製程是利用單晶矽的材料進行三道的蝕刻步驟。圖 1.14 為晶片受到載重的側示圖，該設計主要利用施加的載重藉由扭轉桿件將側向力分為拉力與扭力。獲得的測試結果如表 1.2 所示。除了透過外加激振頻率的共振法外，另一種共振元件的設計亦屬於整合型測試晶片。透過利用致動器的設計使得薄膜結構產生共振。1998 年 Ballarini[38]等人，利用梳狀致動器(Comb drive actuators)產生之作用力，施加於帶有缺口之試片上，如圖 1.15 所示。當輸入電壓後，藉由梳狀致動器反覆的運動，使得試片缺陷處裂縫逐漸延伸終至破壞，並得到多晶矽的破壞韌性約為  $2 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。同年 Van Arsdell 與 Brown[39]則使用共振的微晶片元件在反覆載重下用來檢測結構之損

傷。其測試元件如圖 1.16 所示，亦利用梳狀致動器之反覆運動，對於具缺陷試片予以破壞。元件使用回饋控制保持在共振態。由於缺陷試片在運動狀態下共振會造成自然頻率之改變，起因於材料勁度改變之結果。勁度改變將轉換成缺陷處裂縫之延伸，並建立模型來分析計算由於共振頻率的變化所造成之裂縫改變。文獻[38, 39]都對於受到破壞的試片施加反覆的載重，量測裂縫的延伸及疲勞壽命，且獲得裂縫受到濕度環境的影響會使得破壞加劇。由於微機電系統之微結構元件，若於結構中產生缺陷時，對其元件之可靠度影響甚巨。該設計除可利用來量測楊氏模數及破壞強度等相關材料特性外，亦可進行疲勞的測試。其優點為克服試片與測試系統之間對位問題，但在試片設計上需採取較繁瑣之步驟，所能探討之薄膜受限於所設計之元件，且無法用來量測薄膜附著力及潛變等特性。

Haque與Saif[40, 41]於2001年提出利用微機電元件梳狀致動器進行拉伸與微懸臂樑彎曲等試驗量測鋁膜之機械性質，其元件如圖1.17所示。透過靜電力施加負載外力，另配合微夾置具即可對鋁膜試片進行拉伸測試。在控制致動力量與位移解析上具有彈性設計，並能輕易於電子顯微鏡下觀查其量測之結果。2003年Zhu等人[42]則是利用共用晶片製程，整合致動器、微感測器與待測薄膜結構為單一晶片之拉伸測試系統。其力量輸出採用熱致動器(Thermal actuator)。該設計雖然可以避免組裝上對準的問題，但其缺點為受限於僅能量測共用晶片製程中多晶矽材料之機械性質，缺乏廣範之應用。2007年Lin[43]等人所發表之電鍍薄膜拉伸測試微結構如圖1.18所示，設計為依據Haque與Saif[40]的概念，但利用電鍍技術加強支撐架與彈簧結構剛性，並透過壓電致動器施加負載的量測系統進行薄膜材料機械性質量測。Liu[44]等人則於2008年提出新的測試晶片來量測鍍金屬薄膜的機械

性質。將待測薄膜結構、可移動平台與支撐彈簧整合為一體，此法適合用來量測具大應變(>5%)與不同膜厚之薄膜機械性質。其測試晶片具有S形的支持彈簧不僅用以確認薄膜結構的對準性也改善力量量測的準確度，雖然測試晶片在製程上較為複雜，但是免除了夾持試片的困擾，並且可以減少施加負載偏差所造成的影響，並藉由支撐彈簧大幅提升負載值使之易於判讀。

### 1.3 研究目標

在上述量測薄膜機械性質的技術中，發現不論非接觸或接觸、間接或直接、整體或局部性，每種量測方式皆有其優缺點。非接觸式的鼓膜法與共振法皆可用於量測整體薄膜結構機械性質，而接觸式的拉伸與樑彎曲測試，應用之理論較簡易為其優點。而奈米壓痕測試為一簡易量測薄膜機械性質之量測方法，本研究將在第二章節中介紹奈米壓痕測試原理，該技術為透過探針施加負載於基材上之薄膜進行壓痕試驗，求取薄膜材料之機械性質。但由於受限於該法為量測局部薄膜材料之機械特性，不適用於整體性薄膜結構機械性質分析，且試驗數值受影響之參數較為複雜。因此，在第三章提出改良式的鼓膜試片製程，透過控制系統設計，進行薄膜機械性質量測。主要為利用氮化矽薄膜作為犧牲層之乾蝕刻製程技術，製作出圓形懸浮薄膜結構，藉由鼓膜測試量測整體薄膜結構之楊氏模數與殘留應力，並與前述奈米壓痕試驗相互比較量測之結果。

另外，由於鼓膜測試需藉由光學系統量測薄膜於受負載後變形，透過形變與壓力之關係式，計算薄膜之機械性質。對於不具反射性薄膜如高分子材料；或是因添加混合物質造成表面粗度較大之複合薄膜，皆不易利用光學系統量測薄膜變形。由於受限於薄膜材料種類，

第四章將更進一步藉由奈米拉伸試驗應用於量測高分子薄膜與奈米碳管複合薄膜，進行相關之量測探討。由於系統的穩定性對於量測薄膜材料機械性質影響甚鉅，故透過標準法碼與光學干涉儀校正奈米拉伸測試系統的力量與位移不確定度，並進行評估與計算薄膜材料的楊氏模數及其不確定度。最後，亦與奈米壓痕試驗結果進行相互比對。

雖然，鼓膜、奈米拉伸與奈米壓痕量測等系統，皆為常用於量測薄膜材料機械性質之技術。但對於各類量測方法比較上較缺乏完整之探討。經由改良式的鼓膜試片製程量測薄膜機械性質，並與奈米壓痕之結果進行比較；而採用拉伸測試，量測無法以光學量測變形之薄膜材料，並與奈米壓痕比較量測之結果，期望研究有助於瞭解量測薄膜機械性質應用上之差異性。



表 1.1 多晶矽與碳化矽量測的楊氏模數值[22]

Material	Thickness( $\mu\text{m}$ )	Width( $\mu\text{m}$ )	Length( $\mu\text{m}$ )	Probe	$K_{\text{probe}}(\text{N/m})$	$\nu$	E(GPa)
Polysilicon	2	20	30-100	Si	57	0.22	130 $\pm$ 10
SiC	0.3	20-30	100	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.1	0.25	470 $\pm$ 10

表 1.2 單晶矽的楊氏模數值[23]

	Number of test	Young's modulus (GPa)	S.D (GPa)
$\langle 1\ 0\ 0 \rangle$	4	122	14
$\langle 1\ 1\ 0 \rangle$	11	140	25
$\langle 1\ 1\ 1 \rangle$	2	111	3



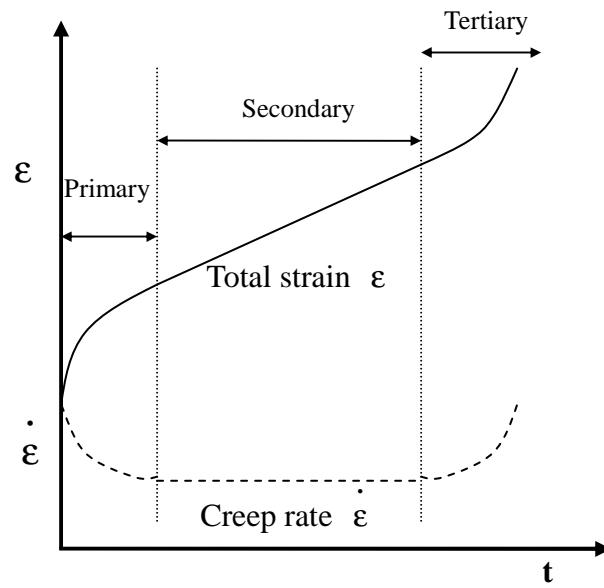


圖 1.1 潛變之三階段示意圖[2]

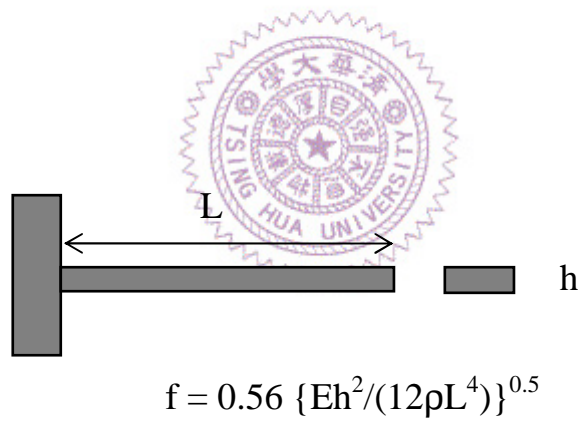
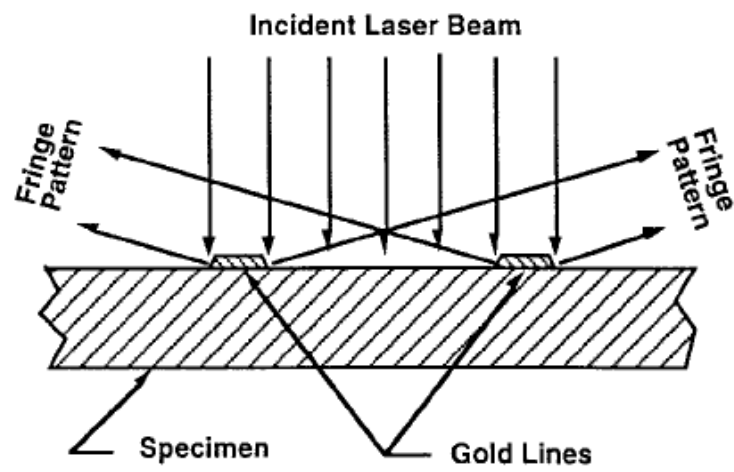


圖 1.2 共振法理論示意圖





Schematic of the ISDG.

圖 1.3 ISDG 應變量測示意圖[20]

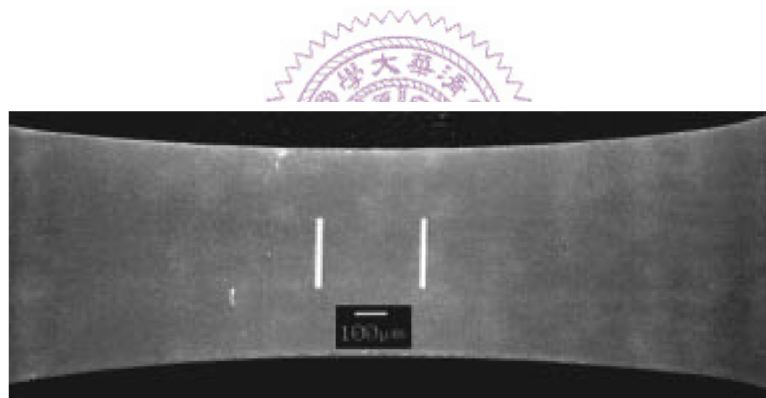


圖1.4 鍍金線試片示意圖[20]

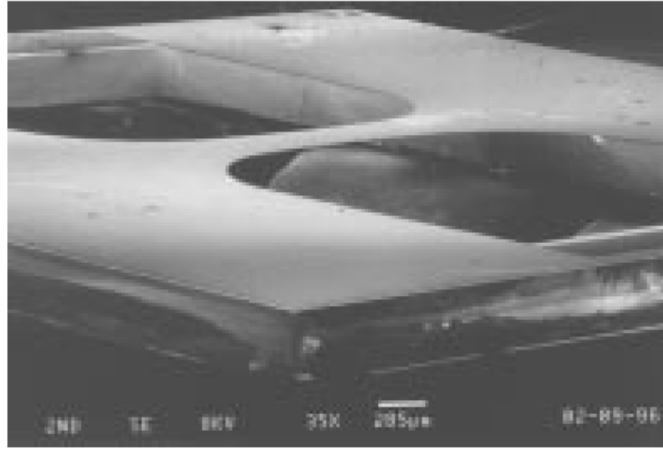


圖 1.5 多晶矽試片電子顯微鏡示意圖[20]

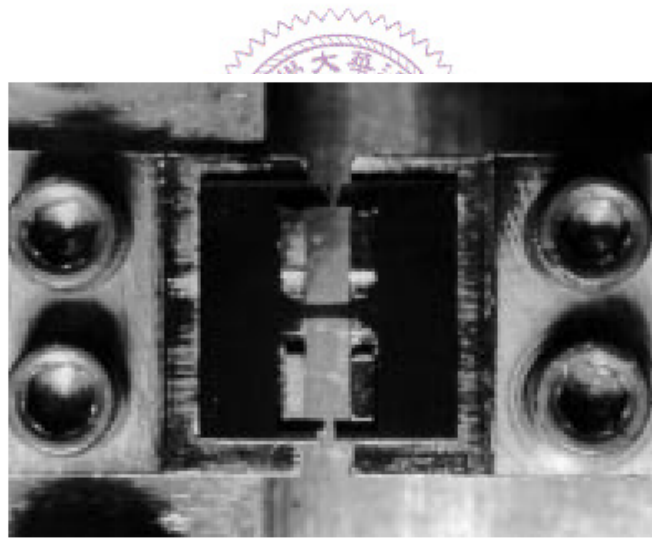
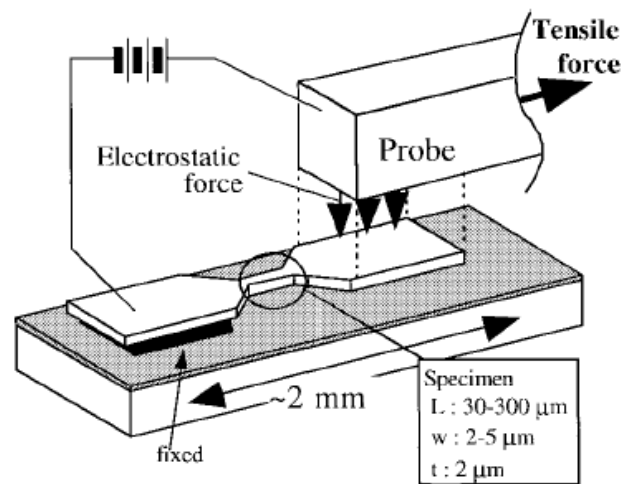


圖1.6 試片與測試系統接合示意圖[20]





Schematic drawing of tensile testing using electrostatic-force grip.

圖1.7 靜電力夾持拉伸測試示意圖[22]

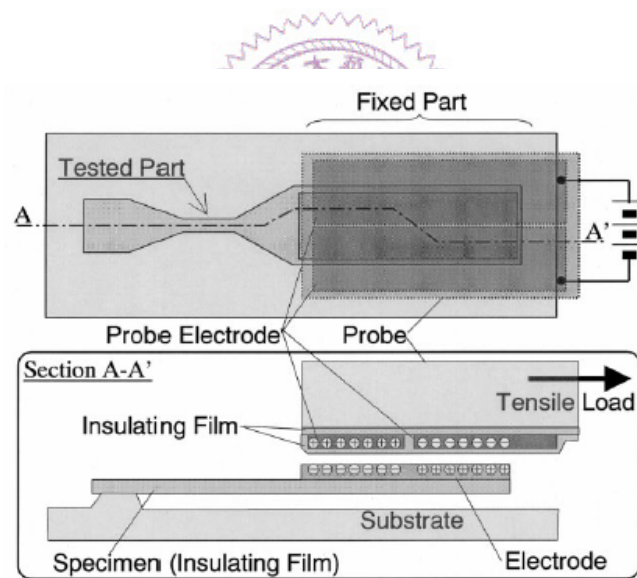


圖1.8 絕緣薄膜靜電力夾持示意圖[23]

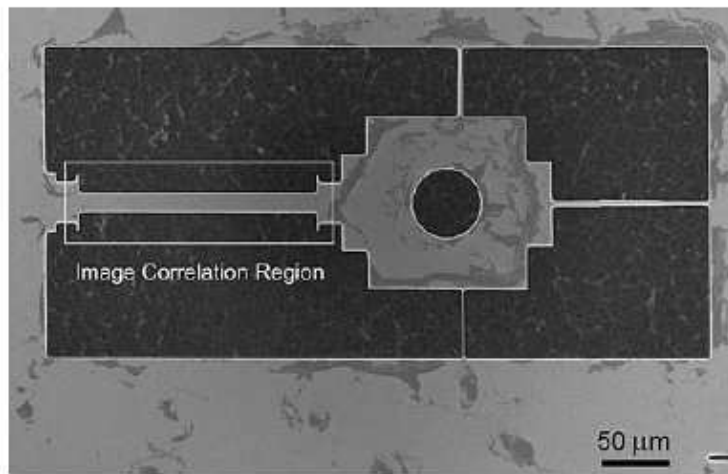


圖 1.9 微拉伸試片示意圖 I[24]



圖 1.10 微拉伸試片示意圖 II[27]

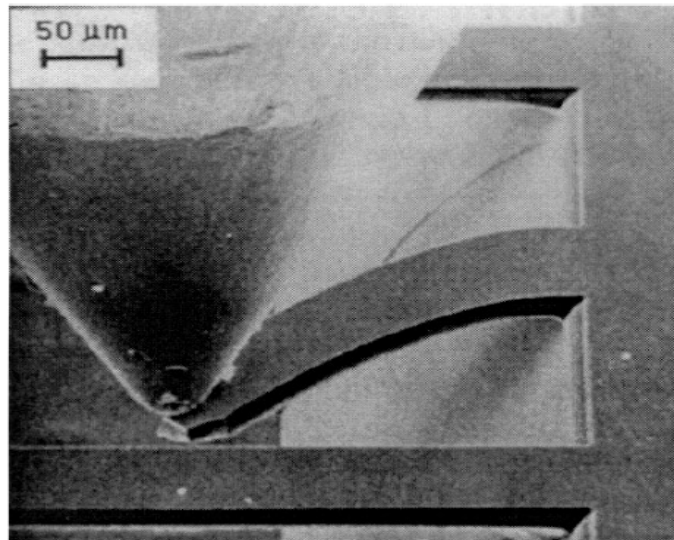


圖 1.11 樑彎曲測試電子顯微鏡示意圖[52]

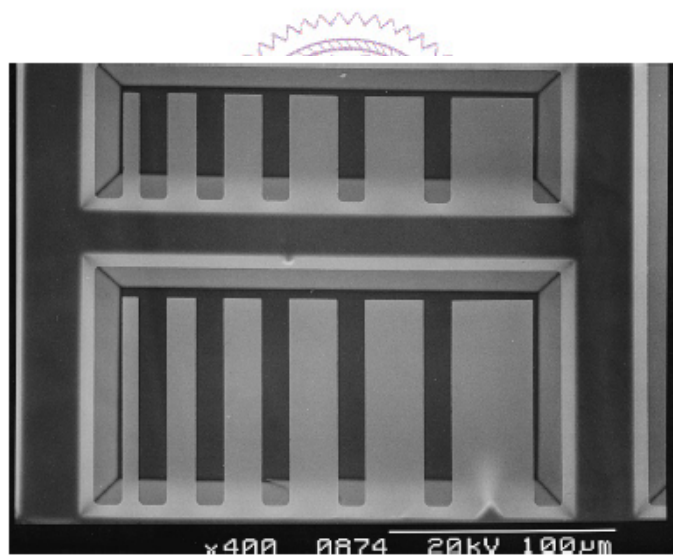
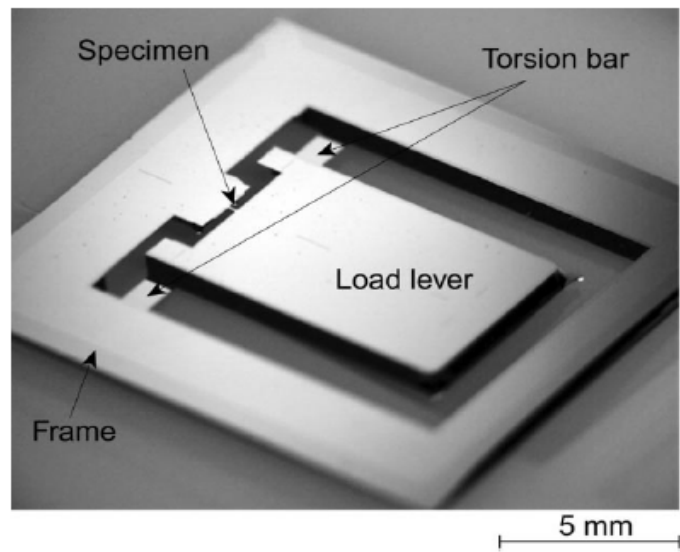
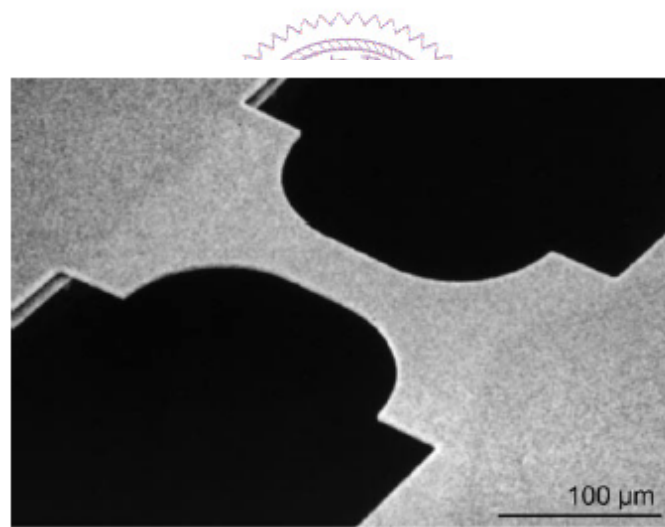


圖 1.12 碳化矽懸臂樑電子顯微鏡示意圖[53]



(a)



(b)

圖 1.13 Sato (a)整合型測試晶片(b)測試試片電子顯微鏡示意圖[55]

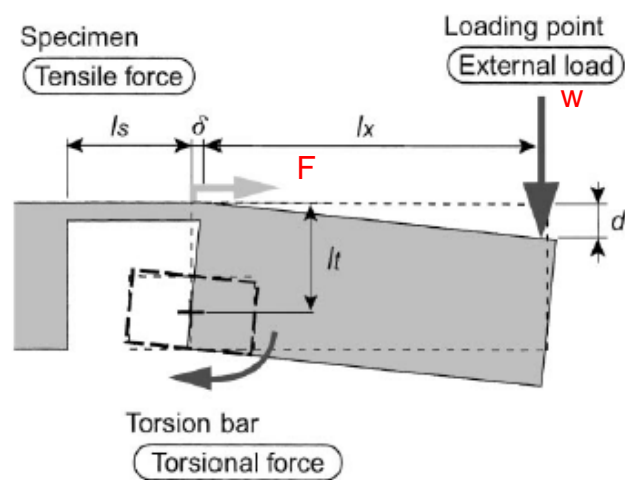


圖 1.14 外加载重剖面示意圖[55]

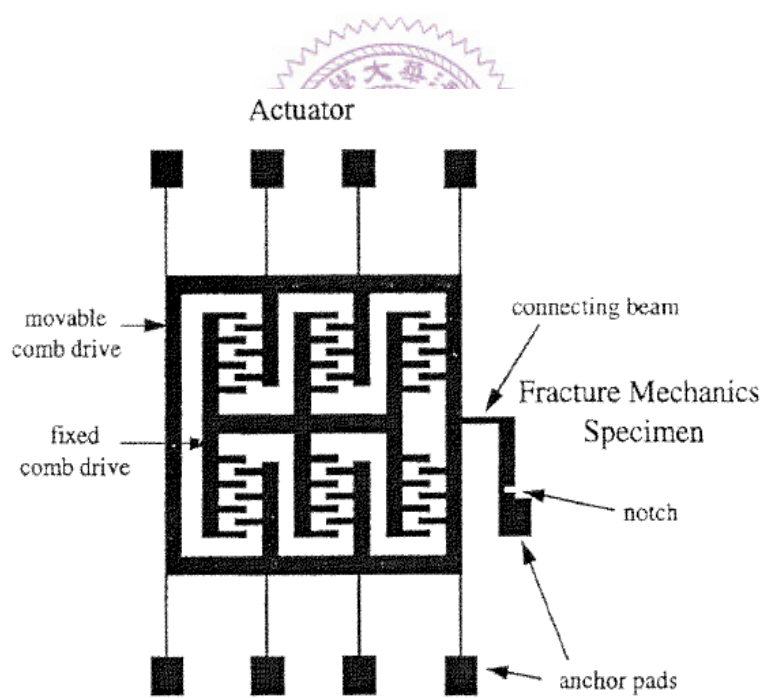


圖 1.15 破壞測試晶片示意圖[56]

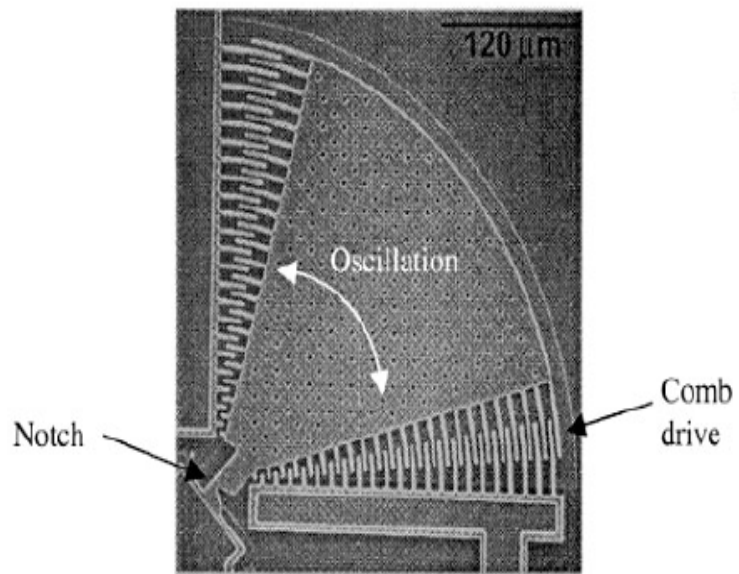


圖 1.16 測試晶片示意圖[57]

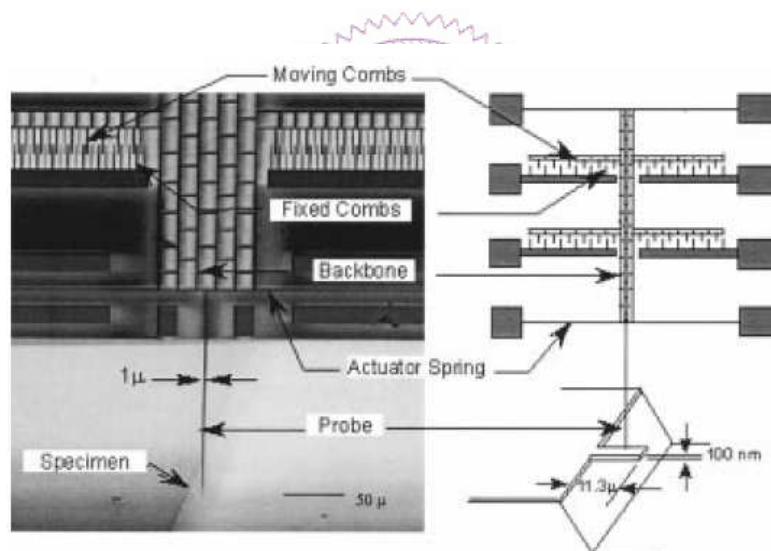


圖 1.17 微機電致動器電子顯微鏡與試驗架設示意圖[58]



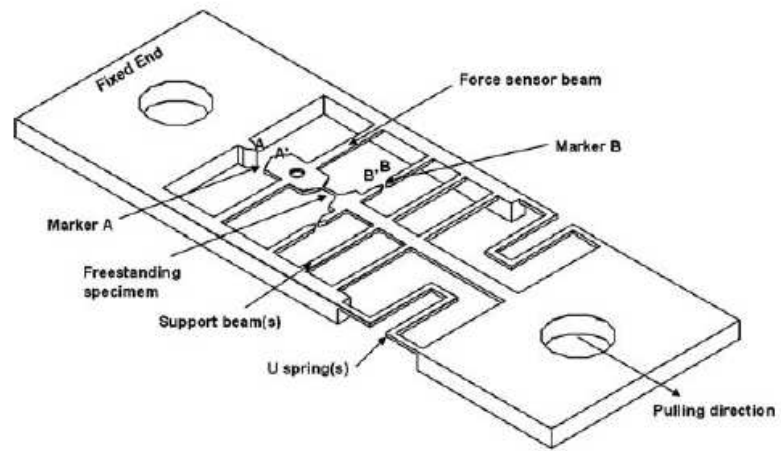


圖 1.18 微拉伸測試晶片示意圖[61]



## 第二章、奈米壓痕量測系統

為獲得薄膜材料的機械性質，學者透過早期量測硬度的壓痕測試機制發展出利用微/奈米尺度探針針頭的奈米壓痕試驗機。傳統硬度的量測有下列三種方式[45]:刮痕測試(Scratch hardness)、動態硬度測試(Dynamic hardness)與靜態壓痕測試(Static indentation hardness)等。透過以不同探針施載於材料表面造成壓痕，量測卸載後材料表面的殘餘壓痕面積以求得硬度值，即為施於材料表面的平均壓力。因此，傳統壓痕試驗機主要目的為量測巨觀塊狀材料之硬度值(H, Hardness)，大多利用一定的荷重壓入材料表面，使得材料產生壓痕，再透過施加的載重除以投影之接觸面積即定義為所謂的硬度值。而硬度是泛指材料對於局部變形的抵抗力，測試種類如洛氏(Rockwell)、勃氏(Brinell)與維克氏(Vicker's)等硬度試驗。而利用類似硬度試驗機制的奈米壓痕量測技術除應用於量測不同於塊狀材料之薄膜機械性質，如薄膜硬度與楊氏模數值，亦能透過側向力模組之功能，對於薄膜與基材間之附著力進行探討研究。

### 2.1 奈米壓痕技術之演進

奈米壓痕理論為接觸力學演化而來，發展始於1881年Hertz[46]，提出在線彈性範圍內針頭之接觸半徑相關於針頭所施加之負載力量(p)，其簡化後的載重力量與穿透壓痕深度( $h_t$ )之力學關係式如下式所示。

$$p = \frac{4}{3} E_r R^{\frac{1}{2}} h_t^{\frac{3}{2}} \quad (2.1)$$

其中R為球型壓痕探頭之半徑， $h_t$ 為穿透之壓痕深度。而 $E_r$ 為結合探

針與試片相關之參數，稱為減縮模數(Reduced modulus)或複合模數，關係式如下，

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.2)$$

其中 $E$ 與 $\nu$ 別為待測材料之楊氏模數之浦松比;而 $E_i$ 與 $\nu_i$ 分別為探針材料之楊氏模數與浦松比。

1965年Sneddon[47]提出圓柱狀的完全剛性壓痕探頭，在不考慮壓頭的彈性變形下，施加力量( $p$ )與壓痕接觸深度( $h_c$ )之關係，如下式表示。

$$p = \frac{4\mu r}{1-\nu} h_c \quad (2.3)$$

其中 $\mu$ 為彈性剪力模數(Shear modulus)， $r$ 為接觸半徑， $\nu$ 為浦松比。

但Hertz與Sneddon的理論都受限於彈性變形的範圍。而隨著塑性力學的研究，逐漸發展出適用於彈性及塑性變形的壓痕接觸力學。相關的薄膜壓痕測試代表性研究，如Burnett與Page[48]於1984年最先提出球型塑性區(Spherical plastic zone)之假設模型；而於1986年Sargent等人[49]則依據上述之假設模型提出一體積混合公式(Volume law of mixtures)，薄膜與基材間的壓痕硬度量測應由薄膜( $V_f$ )與基材( $V_s$ )間的塑性形變如下式來分配求得；亦即，

$$H = H_f \frac{V_f}{V} + H_s \frac{V_s}{V} \quad (2.4)$$

其中 $H_f$ 及 $H_s$ 分別為薄膜與基材的實際硬度， $V_f$ 及 $V_s$ 分別為薄膜與基材的塑性變形體積，總塑性變形體積 $V=V_f+V_s$ 。

Burneet與Rickerby[50, 51]則利用上述關係說明當薄膜比基材軟時，塑性變形的範圍較侷限於薄膜，因此薄膜硬度的量測受基材影響較小；反之當薄膜比基材硬時，塑性變形較易擴散至基材，因此薄膜硬度的量測受基材影響較大。Gao等人[52]亦於1992年發表對於多層膜彈性壓痕分析提出一複合關係式理論，由於薄膜的硬度與楊氏模數容易受到與基材的相對材料性質所影響。尤其當試片膜厚越薄基材效應(Substrate effect)的影響越明顯，因此一般認為基材的影響是不能忽略的。因此可將薄膜與基材的關係視為一複合模數 $E'$ 之關係式。

$$E' = E'_s + (E'_f - E'_s)\Phi(x) \quad (2.5)$$

其中 $E'_s$ 與 $E'_f$ 分別為基材與薄膜的楊氏模數， $\Phi(x)$ 為相對壓痕深度 $x$ 的權函數(Weight function)。

當 $\Phi(x)=1$ 時，代表沒有壓痕深度，則依式2.5算到的 $E'_f$ ，並未受到基材效應的影響；而當 $\Phi(x) \rightarrow 0$ 時，代表壓痕深度相當大，由式2.5計算得到基材的楊氏模數 $E'_s$ 。

而對於針頭形狀幾何相關之研究上，King[53]利用有限元素法對圓形、三角錐形與正方形等探頭形狀以數值模擬的方式計算得到三角形與正方形型探頭相對於圓形探頭分別有些許之差異值。對於不同探頭的形狀，其形狀因子( $\beta$ )與力量卸載斜率關係式如下所示，

$$\frac{dp}{dh} = \beta \frac{2E_r}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \quad (2.6)$$

其中A為壓痕之接觸投影面積。

當為圓形時其值為1.000、三角錐形時為1.034與方形時該值為1.012。而1992年Pharr[54]等人將Sneddon[34]的理論中圓柱形(Cylindrical)壓痕探頭的力量與位移關係式微分後經計算分析，提出計算接觸面積(A)及楊氏模數與壓痕探針的幾何無關，

$$\frac{dp}{dh} = \frac{2E_r}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \quad (2.7)$$

而Oliver與Pharr[29]等人為求得精確的接觸投影面積值，以接觸之壓痕深度修正面積校正公式，並提出連續剛性量測理論(CSM, Continuous Stiffness Measurement)，使得奈米壓痕量測系統更適用於薄膜機械性質的量測。而1997年Mencik[55]比較五種回歸函數包含線性函數、指數函數、Gao[52]理論、Dorner與Nix[28]理論及倒數指數理論(Reciprocal exponential)。作者發現薄膜/基材複材的奈米壓痕反應能合理地被Gao等人的理論所描述；而從實驗數據計算薄膜模數時，指數函數較能獲得良好之結果。隔年Randall與Julia-Schmutz[56]則比較利用載重-位移曲線量測鍍於矽基材上之金、鈦與鋁等金屬薄膜機械性質，並利用原子力顯微鏡(AFM)觀察殘餘壓痕之特性。他們發現對於硬膜試片，壓痕載重似乎由結合來自於基材的塑性降伏產生的彈性彎曲與內應力所支撐。相較之下對於軟膜試片，壓痕直接穿透較軟之表面層造成薄膜表面擠壓外翻。當壓痕深度較小時量測的之硬度值有較大的現象，薄膜外翻行為亦與壓痕尺寸效應有相對應的關係。2001年Chen與Vlassak[57]等人透過有限元素數值分析研究在無彈性差異下，軟膜在硬基材上及硬膜在軟基材上對薄膜硬度與勁度值所造成之影響。2006年Chollacoop[58]等人則利用電腦分析使用



Oliver-Pharr方法對於硬膜在軟基材上計算模數時產生的誤差。

另外，在計算薄膜機械性質結果時，需考慮薄膜壓痕變形與基材效應之影響，如Herrmann[59]等人透過掃描力顯微鏡(SFM, Scanning force microscope)找出奈米壓痕探針幾何形狀修正因子(Correction factor)，校正計算壓痕之接觸投影面積函數。Ohmura[60]等人則是利用鋁、金與白金膜進行奈米壓痕試驗，在較高施加負載範圍中，對應不同薄膜厚度經相同壓痕深度下，薄膜塑性變形行為與薄膜厚度相關源自於硬基材之效應。

Huang[61]等人則是利用奈米壓痕進行應用研究，探討低溫化學氣相沉積法(PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)的製程條件，如基底溫度、射頻功率與腔體壓力等對於氮化矽薄膜機械性質之影響。Fu與Cao[62]於2008年利用三維線彈性古典布式問題(Boussinesq problem)，以接觸壓力分布作為壓痕深度與施加载重之橋樑，推導出接觸勁度與投影面積之理論關係式(如式2.7)，不同於以往學者採依據壓痕形貌函數。

## 2.2 試驗設備與理論計算

文中所使用之奈米壓痕測試系統為安捷倫與Hysitron之奈米壓痕量測系統。安捷倫公司之奈米壓痕試驗機(Nano Indenter XP & DCM)，相關規格如表2.1所示。進行各項薄膜機械特性之量測，並將量測結果與鼓膜測試結果進行比對探討。此奈米壓痕量測系統由光學顯微鏡、移動試片的平台載具、施加負載裝置、電容式位移感測元件與支撐彈簧所組成。其整個系統的主要結構如圖2.1所示[63]。一般試驗的測試為將待測試片黏附在移動試片的載台上，再透過光學顯微鏡的定位找出表面無雜質的量測地點。而探針的負載施加主要是利用輸



入電流的大小來控制系統上方圓形電磁線圈的輸出，施加力量正比於通過電磁線圈的電流，再經由探頭將負載對待測的薄膜材料進行壓痕測試，而力量訊號透過標準法碼校正。系統的位移感測是由三片圓盤狀平行板所組成的電容式感測裝置，兩外圓盤固定於上端處並於中心處具有足夠空間調適壓痕軸承(Indenter shaft)，中心圓盤則固定於壓痕軸承並於兩外圓盤內上下垂直位移，奈米壓痕位置間隙藉由中心與兩外側平行圓板間產生的電壓改變量獲得，位移感測器則透過光學干涉儀進行校正。此外，電容板與探針結合的支撐彈簧在設計上採用水平方向上有較高勁度，而垂直方向上反之。另外，奈米壓痕系統的探針最大位移量 $>15\text{ }\mu\text{m}$ ，位移解析度約為 $\pm 0.0002\text{ nm}$ ，最大負載值 $18\text{ mN}$ ，出力解析度 $\pm 1\text{ nN}$ ，載具移動平台的定位誤差約為 $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。另外使用之奈米壓痕系統Triboindenter為Hysitron公司所製造，最大施力範圍為 $10\text{ mN}$ ；壓痕移動位移範圍則為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。該奈米壓痕系統設備如圖2.2所示。具有力量解析為 $1\text{ nN}$ 與出平面位移解析小於 $0.04\text{ nm}$ 之奈米壓痕試驗機，可用來量測基材上薄膜材料硬度值與楊氏模數，該設備為工研院量測中心所提供。實驗中針對薄膜材料進行壓痕測試採用至少 $4\times 4$ 之陣列，共計進行16點的壓痕量測。兩機台所使用之奈米壓痕針頭皆為鑽石材質之三角錐形碳針(Berkovich type)，該探針具有以下兩優點，(1.)對鑽石材料車削而言，此形狀有較佳的加工品質；(2.)在進行壓痕測試時，利於減少探針和待測薄膜之間的摩擦力。

奈米壓痕試驗中，薄膜材料的硬度特性定義如下。

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.8)$$

其中  $P_{\max}$  為最大載重負載，而  $A$  代表壓痕之接觸投影面積。

而在楊氏模數理論計算部份，奈米壓痕量測原理為藉由分析負載-位移曲線，如圖 2.3 所示。透過量測卸載曲線初始瞬間的斜率，此斜率的單位為力量除以位移(N/m)。文獻中將此斜率值定義為壓痕測試時的接觸剛性(S, Contact stiffness)。經分析負載-位移曲線求得接觸剛性後，即可藉由接觸剛性去推算材料的楊氏模數，該應用理論描述如下[63]。一般利用奈米壓痕技術量測薄膜材料楊氏模數，需先獲得薄膜之減需模數( $E_r$ )，如式 2.9 所示。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (2.9)$$

再將利用 2.9 式求得之減需模數代入 2.2 式中，即可求得材料之楊氏模數。另外，式 2.2 中的  $E_i$  及  $\nu_i$  分別為奈米壓痕試驗系統中探針之楊氏模數與浦松比，而  $E$  及  $\nu$  分別為待測材料之楊氏模數與浦松比。由於，材料本身的浦松比為一假設之值，當其範圍為  $\nu_f=0.25\pm0.1$  時，代入此設定值所求得之材料楊氏模數產生之誤差約在 5% 內，並可獲得薄膜材料的楊氏模數值。

一般的負載-位移曲線的卸載區段通常為非線性之曲線，但可藉由多項式函數的假設去逼近卸載曲線，如下式所示。

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (2.10)$$

再將該式對位移項微分並代入最大位移值，如下所示，即可得到接觸剛性的數值解。

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\max}} \quad (2.11)$$

另外，由 2.8 及 2.9 式中得知需求出壓痕的接觸投影面積(A)，方可求得材料硬度與減需模數值。但由於壓痕深度  $h_f$  並不等於探頭和材料的接觸深度  $h_c$  (Contact depth)，如圖 2.4 所示。實際之接觸深度與探針幾何相關，下式為接觸深度與最大壓痕深度之關係式。

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2.12)$$

其中  $\varepsilon$  為探針形狀的幾何參數。

在利用式 2.12 求得接觸深度後，代入經估算之 Berkovich 探針投影面積與接觸深度關係式，即可求得壓痕之接觸投影面積。

$$A = 24.56 h_c^2 \quad (2.13)$$

奈米壓痕量測技術即可藉由上述的試驗結果與理論關係求得薄膜材料的楊氏模數與硬度等機械性質。

### 2.3 量測系統不確定度評估與初步量測結果

常用系統可透過標準法碼與光學干涉儀校正量測系統之力量與位移。但由於奈米壓痕負載力量趨於微力等級，故一般法碼較不易應用於校正上，故具追溯性之電子天平與光學干涉儀分別用來校正奈米壓痕試驗系統(Triboindenter)之力量與位移。在力量校正上採用精準之電子天平(WZ 215-CW, Sartorius)其架設方式如圖 2.5 所示，在考慮電子天平、重力加速度、雜訊、力量傳感器、零點漂移與重覆性等引起

的標準不確定度，經評估後力量的相對標準不確定度為 2.21%。而位移校正則透過自行架設之光學干涉系統校正如圖 2.6 所示，考慮光學干涉系統及其解析度、奈米壓痕系統力量傳感器的解析度、雜訊、熱飄移、奈米壓痕系統的柔度、重覆性與器差值等因素，發現隨著壓痕深度由 50 nm 至 300 nm，其系統相對應之測長不確定度分別為 9.14% 與 1.40%。而依據 ISO-14577 利用熔融石英(Fused silica)作為測試材料，評估量測之減縮模數與硬度值之不確定度，在信心水準 95% 下，壓痕深度高於 100 nm 範圍時，其硬度值與減縮模數不確定度分別為 6.3% 與 6.8% [64]。

一般於利用奈米壓痕試驗量測待測薄膜材料時，需先藉由已知楊氏模數之熔融石英材料校正探針壓痕之面積函數，接著透過光學顯微鏡定位於平坦無雜質之薄膜表面區域，即可對於薄膜施加負載。為瞭解奈米壓痕量測系統技術，利用低壓化學氣相沉積低應力氮化矽薄膜於厚度為  $290 \pm 15 \mu\text{m}$  矽晶片基材上，其生成條件為壓力 0.7 torr 與溫度  $875^\circ\text{C}$  ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 = 3.5 : 1$ )，厚度為  $0.7 \mu\text{m}$ ，並以此做為奈米壓痕量測系統之薄膜試片。為減少基材效應之影響，利用位移控制進行奈米壓痕試驗，固定最大壓痕深度為 350 nm，此深度為薄膜厚度的 5%，而輸入之氮化矽薄膜材料浦松比為 0.25。透過奈米壓痕試驗進行量測不同 7 點位置之氮化矽薄膜機械性質，試驗結果之典型載重-卸載曲線圖，如圖 2.7 所示。而壓痕深度與薄膜楊氏模數、硬度值對應之關係圖，分別如圖 2.8 與 2.9 所示。由圖中發現，在深度 35 nm 前之楊氏模數與硬度值，受探針尺寸效應影響(Indenter size effect)，數值呈現較為不穩定。因此，由圖 2.8 中選取氮化矽薄膜壓痕深度在 35-70 nm 間之楊氏模數數值，獲得其平均值為  $247.23 \pm 7.28 \text{ GPa}$ ；由圖 2.9 中則選取相同範圍內之氮化矽薄膜硬度平均值，得其值為



27.66±0.82 GPa。由目前初步量測中，利用奈米壓痕量測薄膜材料機械性質時，壓痕深度與量測數值有著密切之關係。淺壓痕則受探針尺寸效應之影響，而壓痕過深則受基材效應之影響，需選取適當之壓痕深度範圍，方能找出合理之量測數據。

由於，奈米壓痕為對薄膜局部面積進行探討機械性質之技術。為更進一步瞭解整體薄膜結構之機械特性。在後面的章節中，將會對應不同種類薄膜採用不同之量測技術，並與奈米壓痕量測系統進行相互比較探討，期望能對薄膜機械特性有更進一步之瞭解。

## 2.4 總結

奈米壓痕量測系統為一在試片製備上較為簡易之量測薄膜機械性質之量測技術。但由於薄膜材料常於基材上進行沉積，為避免基材效應之影響，在量測試驗中，選取適當壓痕深度(如深度與膜厚比為0.05)有助於減少基材效應產生之量測誤差。而獲得之量測數據需考慮探針尺寸效應，通常為探針與薄膜試片之摩擦力所導致，尤其是在於壓痕深度較淺時，壓痕針頭接觸投影面積錯估所引起。另外，粗糙度較大之薄膜表面亦容易於量測時產生量測誤差；初始貫穿深度之判斷與探針幾何皆會影響量測之楊氏模數數值。且在量測原理上，Oliver-Pharr 法未考慮在量測中因壓痕擠壓造成薄膜材料外翻，而低估實際之接觸投影面積，造成在量測部份薄膜機械性質上會有高估之情形。因此，在利用奈米壓痕量測薄膜機械性質中，需進行較多之觀察，以提高量測之準確性。

表 2.1 奈米壓痕試驗系統之規格[63]

Displacement resolution	0.0002 nm
Maximum indentation depth	>15 $\mu\text{m}$
Loading column mass	<100 mg
Load application	Coil/magnet assembly
Displacement measurement	Capacitance gauge
Typical leaf spring stiffness	>100 N/m
Typical damping coefficient	0.02 Ns/m
Typical resonant frequency	180 Hz
Loading capability Maximum load Load resolution	10 mN (1 gm) 1 nN (0.1 $\mu\text{gm}$ )





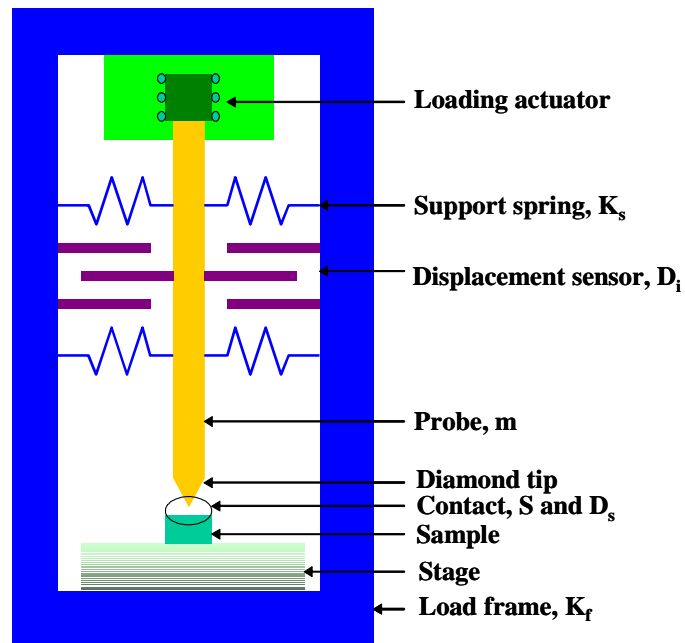


圖 2.1 奈米壓痕試驗系統結構示意圖[63]

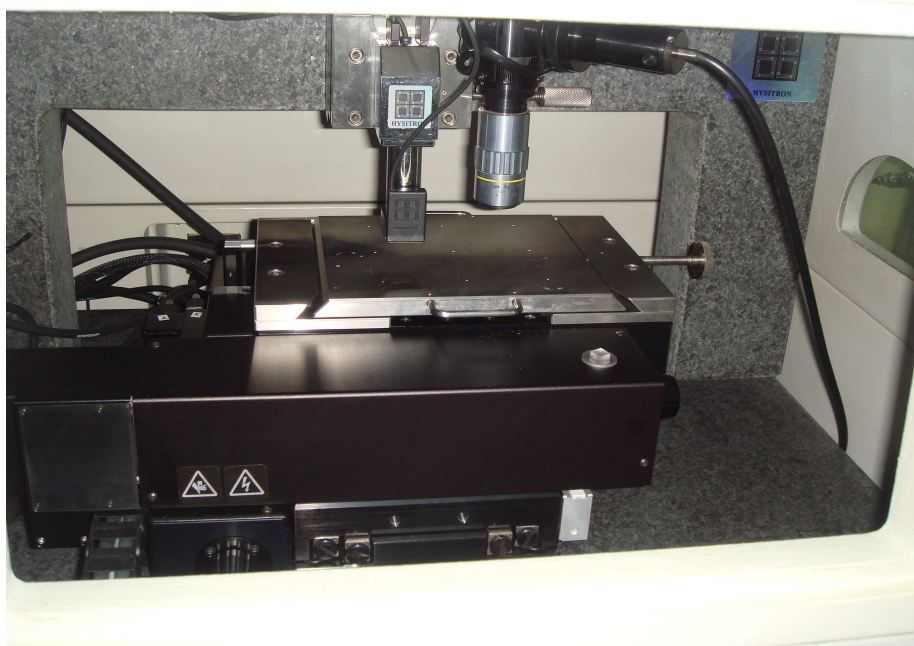


圖 2.2 Hysitron 奈米壓痕試驗機

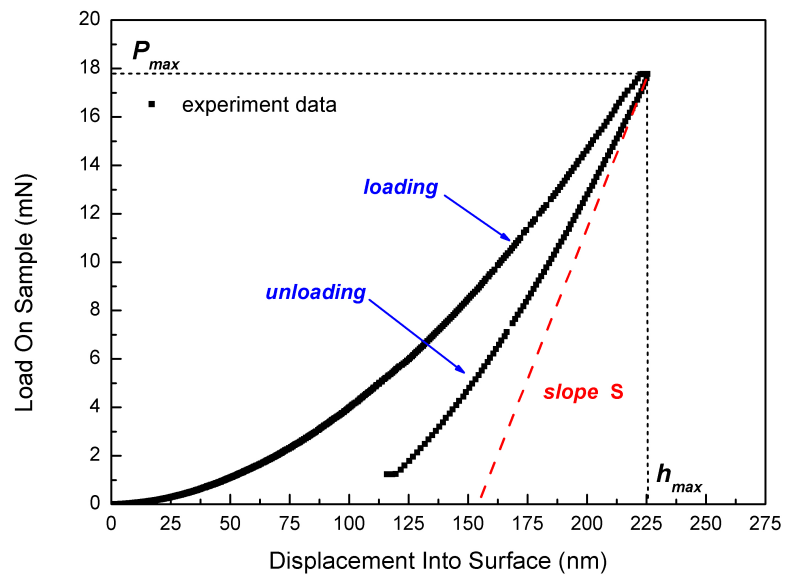


圖 2.3 奈米壓痕試驗的負載-位移曲線圖

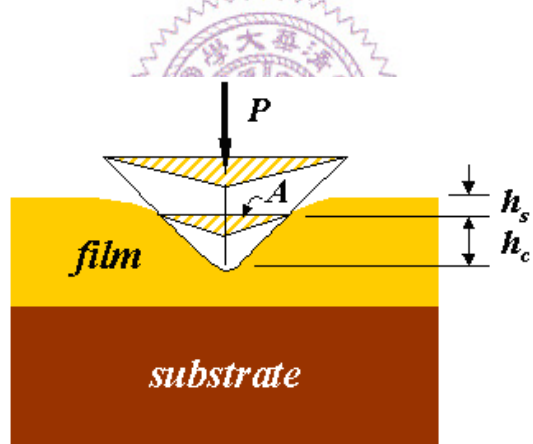


圖 2.4 壓痕過程中接觸深度變化示意圖[63]

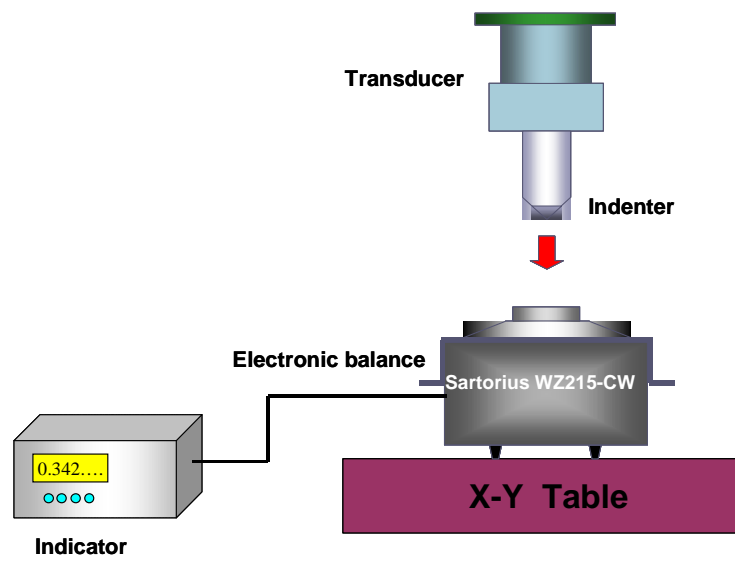


圖 2.5 奈米壓痕量測系統力量校正架設圖

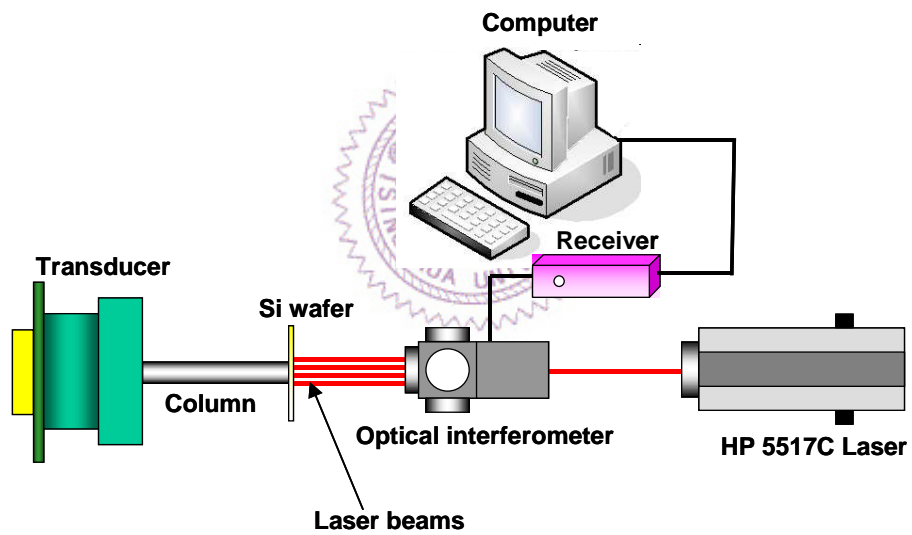


圖 2.6 奈米壓痕量測系統位移校正架設圖

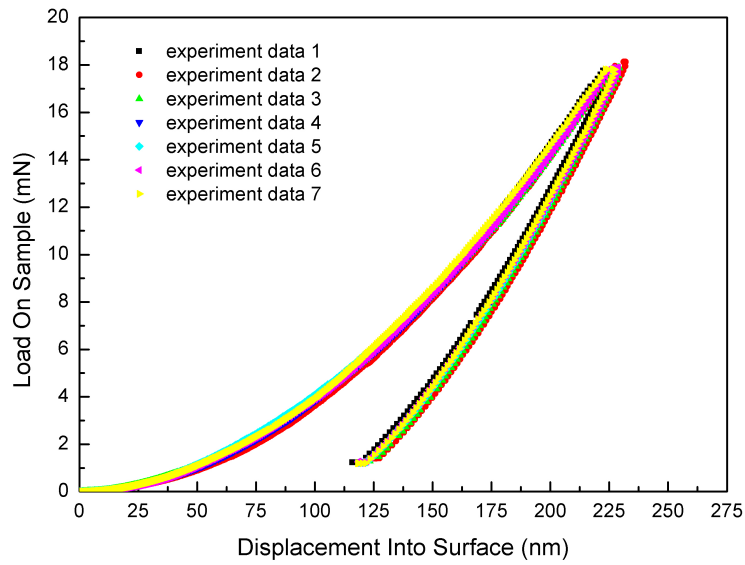


圖 2.7 氮化矽薄膜壓痕測試的負載-位移曲線

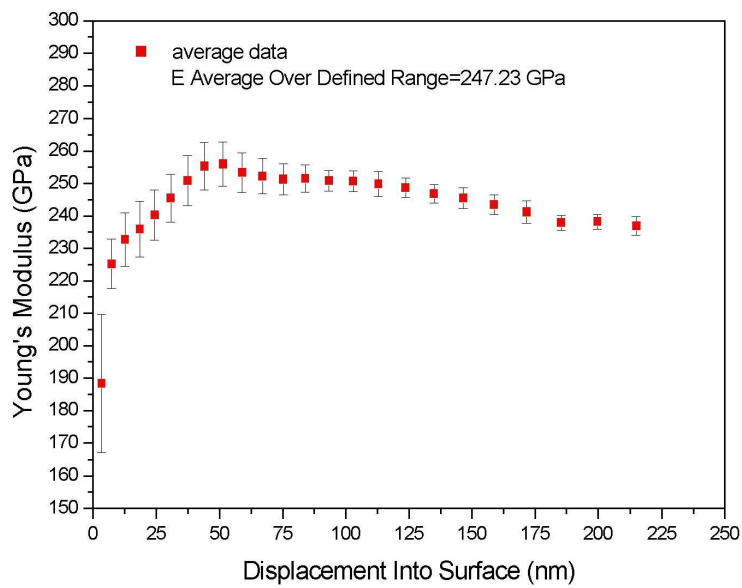


圖 2.8 氮化矽薄膜壓痕深度與楊氏模數關係圖

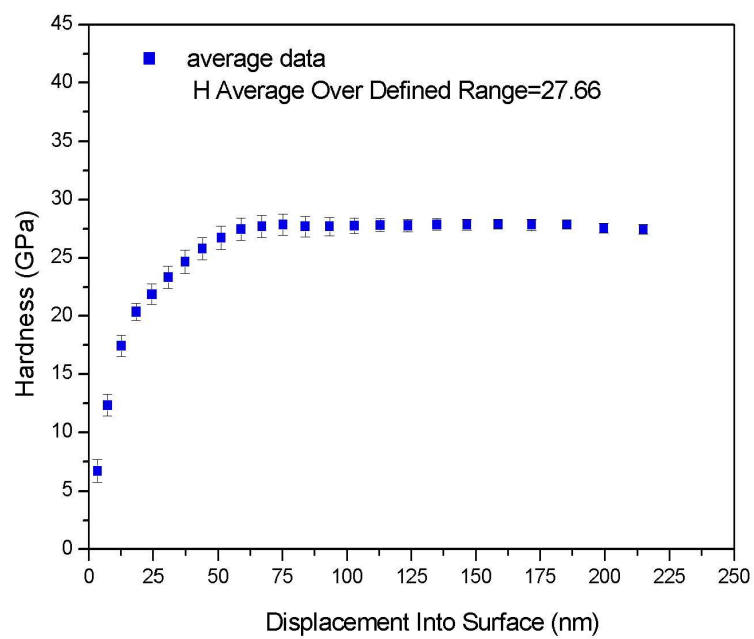


圖 2.9 氮化矽薄膜壓痕深度與硬度關係圖



### 第三章、改良式鼓膜測試系統

鼓膜測試為利用壓力對薄膜施加負載產生形變後，透過模型理論之假設，找出殘留應力、楊氏模數與薄膜附著力等機械性質。主要透過自由端固定之薄板在密閉真空環境中受到均勻之壓力作用產生形變，藉由光學干涉方式量測薄板形變，找出壓力與形變之關係式。早期由於製程的簡易性，較多學者利用溼蝕刻製作矩形薄膜，例如將待測薄膜沉積於矽基板上，藉由黃光微影定義試片形狀大小後，採取背向蝕刻機制掏空基板使得薄膜懸浮，再藉由施以均勻壓力之作用，量測薄膜中心最大形變與負載壓力之關係，配合已知之試片幾何尺寸，藉由理論計算來獲得材料之殘留應力與楊氏模數等特性。

本論文除設計製作利用離子反應蝕刻(RIE, Reactive Ion Etching)並結合等向性的化學蝕刻製程製作圓形幾何的非導電性薄膜與金屬圓形薄膜試片，並嘗試設計雙層膜之微結構探討薄膜間之附著力。而圓形薄板尺寸藉由黃光微影定義，採用離子反應蝕刻，電感耦合電漿蝕刻式系統(Deep RIE or ICP)，矽等向蝕刻系統等三種乾蝕刻製程技術來製作圓形薄膜。並配合氮化矽薄膜來作為犧牲層，製作出單層金屬的圓形薄膜試片。並藉由將試片黏置於真空腔體上，改變腔內壓力造成薄膜形變，最後利用三次元表面光學干涉儀量測薄膜形變量，求得形變與壓力之關係，藉以推估材料之殘留應力與楊氏模數。

#### 3.1 鼓膜理論

鼓膜試驗最早理論模型為 1915 年學者 Hencky[65]所提出，其利用薄板之應力與位移間關係可用級數解表示，並找出滿足薄板非線性微分方程之級數係數的循環關連性。該係數可藉由外在之邊界條件給定，並假設薄板無彎曲勁度(Bending stiffness)之影響。而 Vlassak[66]



則修正 Hencky 假設的邊界情況，探討受殘留應力影響之薄板，並發展一個近似的方法來描述外緣邊端的彎曲效應。Beams[10]等人則提出圓形薄板之球型理論(Spherical cap model)，如圖 3.1 圓形薄板受負載作用之示意圖。而 Timoshenko 與 Krieger[67]則於 1959 年古典板殼理論中分析在邊端固定受壓力作用之薄板，除了考慮彎曲效應外，並考慮較大的出平面位移效應，導入非線性的微分方程式中來定義這個問題，並獲得解析解(Exact series solution)，然而當薄板的形變遠大於膜厚時，這時級數解收斂較差。因此，Timoshenko[67]亦提出一能量最小化理論(Energy-minimization method)來解決圓形薄板的變形問題，其法較解析解之技巧簡易。該假設的函數解表示式由受載重薄板的應變能與外加载重對薄板所做的功組成。並且可利用虛位移(Virtual displacement)原理來解表示式中的未知係數，亦假設一適當變位函數來表示，合理描述了伸長(Stretching)與彎曲對能量的貢獻。Lin[68]則是修正 Timoshenko 的能量法，假設較佳的變位函數更符合實際的薄板變形，並且也解釋了殘留應力的影響。

一般而言，廣義的圓形與矩形鼓膜方程式可表示如下：

$$P = C_1 \sigma_0 t \frac{h}{a^2} + C_2 Y t \frac{h^3}{a^4} \quad (3.1)$$

其中，P 為施加之靜液壓，t 為薄膜厚度，h 為薄膜負載後之最大變形量，a 為薄膜開口之半徑；C<sub>1</sub> 與 C<sub>2</sub> 為參數，分別相關於薄膜結構之初始應力(Initial stress)與雙軸向模數。Y 則為雙軸向模數，其值為  $Y = \frac{E}{1-\nu}$ 。

(2.1)式的右邊第二項為薄板在無殘留應力狀態下之理論解。當考慮薄板受殘留應力( $\sigma_0$ )之影響時，需修正加入前項。一般而言，任何

開口(Window)幾何形狀的鼓膜方程式可以表示如式 3.1。最後，薄膜材料之楊氏模數與殘留應力可透過實驗結果分析獲得。以下為學者對於鼓膜測試之圓形薄膜理論相關推導：

### 3.1.1 Beams's 理論

對於一圓形薄板，假設其受等雙軸向壓力狀態之球面理論(Spherical)，如圖 3.1 所示。圓形薄板厚度為  $t$ ，半徑為  $a$  並具有最大變形高度為  $h$ ，及施加液壓後其曲率半徑為  $R$ ，其所受之應力( $\sigma$ )為，

$$\sigma = \frac{PR}{2t} \quad (3.2)$$

當假設薄膜於受壓力作用後薄膜鼓起高度為  $h$ ，由示意圖 3.1 中之幾何關係獲得  $(R-h)^2 + a^2 = R^2$ ，因此可改寫為下式。

$$R = \frac{h}{2} + \frac{a^2}{2h} \quad (3.3)$$

當垂直變位  $h$  遠小於半徑  $a$  時，

$$R \approx \frac{a^2}{2h} \quad (3.4)$$

將 3.4 式代入 3.2 式中，可得，

$$\sigma = \frac{Pa^2}{4ht} \quad (3.5)$$

由於薄膜應變( $\varepsilon$ )可表示如下，其中  $\theta$  為曲率半徑與中心垂直軸之夾

角，

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} = \frac{R\theta - a}{a} \quad (3.6)$$

由於  $\sin(\theta) \approx \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \dots = \frac{a}{R}$ ，將其代入 3.6 式，可將應變表示簡化如下，

$$\varepsilon = \frac{R\theta - a}{a} \approx \frac{R\theta}{R\left(\theta - \frac{\theta^3}{6}\right)} - 1 \approx \frac{\theta^2}{6} \quad (3.7)$$

考慮小變形  $\theta \rightarrow a/R$  代入 3.7 式中，得到應變與薄膜變形之關係如下，

$$\varepsilon = \frac{a^2}{6R} = \frac{2h^2}{3a^2} \quad (3.8)$$

當考慮均質薄膜材料之雙軸向拉伸(Biaxial tension)應力與應變間之關係為，

$$\sigma = Y\varepsilon \quad (3.9)$$

其中  $Y$  為雙軸向模數。

將式 3.5 與 3.8 式帶入 3.9 中，得到壓力與變形高度之關係式。

$$P = \frac{8}{3}Yt \frac{h^3}{a^4} \quad (3.10)$$

式 3.10 中考慮之條件為不受應力與薄膜表面平坦理想狀況下之情形，實際上由於薄膜於製程後，其狀態並非平坦且無受殘留應力之影響，故 Itozaki[69]假設薄膜具有初始應變，亦即承受一初始應力( $\sigma_0$ )或稱為殘留應力。故 3.10 式可修正如下所示：

$$P = 4\sigma_0 t \frac{h}{a^2} + \frac{8}{3} Yt \frac{h^3}{a^4} \quad (3.11)$$

由式 3.11 與 3.1 比較可得知利用 Beams's 理論獲得 3.1 式中  $C_2$  參數為一常數值 2.67。

### 3.1.2 Timoshenko's 理論

如前述提及，假設形貌函數(Shape function)模型之能量法亦為分析上常用之理論。Timoshenko 與 Krieger[67]為最早假設圓形薄膜形變函數並利用最小能量法推導其方程式，其所假設之變形函數如下。

$$w(r) = h(1 - r^2 / a^2)^2 \quad (3.12)$$

其中  $w(r)$  代表出平面之位移函數， $a$  為開口大小之半徑

而徑向位移(Radial displacement,  $u(r)$ )如下式表示，

$$u(r) = r(r - a)(K_1 + K_2 r + \dots) \quad (3.13)$$

其中  $K_1$  與  $K_2$  分別為常數。

該式滿足半徑位於中心及平板兩邊邊界時，其徑向位移為零之邊界情況(亦即  $r=0$  與  $r=a$  時， $u(r)=0$ )。

而徑向應變(Radial strain,  $\varepsilon_r$ )則表示如下。

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial r} \right)^2 \quad (3.14)$$

另外，環向應變(Circumferential strain,  $\varepsilon_\theta$ )亦可表示如下。

$$\varepsilon_\theta = \frac{u}{r} \quad (3.15)$$

相對應的彎曲應變能(V, Strain energy of bending)可藉由計算獲得如下，

$$V = \frac{D}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^a \left[ \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial w}{\partial r} \right)^2 + \frac{2\nu}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right] r dr d\theta = \frac{32\pi}{3} \frac{h^2}{a^2} D \quad (3.16)$$

其中D為材料之抗撓剛性(Flexible rigidity)，定義為  $D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)}$ ，t

為薄膜之厚度而E與 $\nu$ 分別為薄膜材料之楊氏模數及浦松比。

此外，由於中平面伸展(Stretching of the middle plane)所造成之應變能( $V_1$ )可透過下式計算而得，

$$V_1 = \frac{\pi Et}{1-\nu^2} \int_0^a (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_\theta^2 + 2\nu \varepsilon_r \varepsilon_\theta) r dr \quad (3.17)$$

當考慮浦松比為0.3時其系統之總應變能( $V_{SYS}$ )可表示如下，

$$V_{SYS} = \frac{32\pi}{3} \frac{h^2}{a^2} D + \frac{\pi Et a^2}{1-\nu^2} \left( 0.250 K_1^2 a^2 + 0.1167 K_2^2 a^4 + 0.300 K_1 K_2 a^3 - 0.00846 K_1 a \frac{8h^2}{a^2} + 0.00682 K_2 a^2 \frac{8h^2}{a^2} + 0.00477 \frac{64h^2}{a^4} \right)$$

(3.18)

對於處於平衡位置時，系統總應變能為最小故  $\frac{\partial V_{sys}}{\partial K_1} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial K_2} = 0$ ，

解上兩式之聯立方程式後獲得  $K_1$  與  $K_2$  分別表示如下。

$$K_1 = 1.185 \frac{h^2}{a^3} \quad (3.19)$$

$$K_2 = -1.75 \frac{h^2}{a^4} \quad (3.20)$$

將式3.19與3.20分別代入3.18式中可獲得系統總應變能表示如下，

$$V_{sys} = V + V_1 = \frac{32\pi}{3} D \frac{h^2}{a^2} \left( 1 + 0.244 \frac{h^2}{t^2} \right) \quad (3.21)$$

再利用虛位移原理，計算如下。

$$\frac{d(V + V_1)}{dh} \delta h = 2\pi \int_0^a P(\delta w) r dr = 2\pi P \delta h \int_0^a \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2 r dr \quad (3.22)$$

$$\text{解得 } P = \frac{64D}{a^4} h \left( 1 + 0.488 \frac{h^2}{t^2} \right) \quad (3.23)$$

當變形高度遠大於薄膜厚度時 ( $h \gg t$ )，式3.23可改寫為下式，



$$P = \frac{0.976}{1+\nu} \left[ \frac{8Yth^3}{3a^4} \right] \quad (3.24)$$

因此可得知，式3.1中之參數  $C_2 = \frac{2.603}{1+\nu}$ 。

然而Timoshenko於計算總應變能時，於積分式  $\int_0^a (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_\theta^2 + 2\nu\varepsilon_r\varepsilon_\theta)$  中假設浦松比為0.3。對於不同薄膜材料而言，該假設過於狹義，一個變動的浦松比應代入於此應變能計算式之中。經由相同之計算獲得之  $K_1$  與  $K_2$  如下所示

$$K_1 = \frac{(179-89\nu)}{126} \frac{h^2}{a^4} \quad (3.25)$$

$$K_2 = \frac{(13\nu-79)}{42} \frac{h^2}{a^3} \quad (3.26)$$



因此，系統之總應變能可重新計算如下所示，

$$V_{\text{sys}} \cong \frac{32\pi}{3} \frac{h^2}{a^2} D + \frac{\pi Et}{1-\nu^2} \frac{h^4}{a^2} (0.2755 + 0.0641\nu - 0.07\nu^2) \quad (3.27)$$

薄膜承受之靜液壓與變形高度之關係可表示如下，

$$P \cong \frac{64D}{a^4} h \left( 1 + \frac{9}{4} (0.2755 + 0.0641\nu - 0.07\nu^2) \frac{h^2}{t^2} \right) \quad (3.28)$$

當變形高度遠大於薄膜厚度時 ( $h \gg t$ )，式3.28可簡化改寫如下。

$$P \cong \frac{12}{1+\nu} \left[ 0.2755 + 0.064\nu - 0.07\nu^2 \right] \left[ \frac{Yth^3}{a^4} \right] \quad (3.29)$$

將3.29與3.1式比較可得知，3.1式中之參數 $C_2$ 其值可表示如下，

$$C_2 = \frac{3.306 + 0.768\nu - 0.84\nu^2}{1+\nu} \quad (3.30)$$

### 3.1.3 Lin's 理論

Lin[68]等人則是忽略考慮彎曲能量效應，透過能量法分析圓形薄膜之運動方程式，其出平面位移之薄膜變形函數不同於式3.12，該假設表示如下。

$$w(r) = h(1 - r^2 / a^2)^1 \quad (3.31)$$

同理利用推導計算系統之總應變能，與平衡時所需之最小位能解得施加壓力與最大變形位移之關係式。藉由相同之能量法理論所推估得到3.1式中之參數 $C_2$ 值表示如下：

$$C_2 = \frac{7-\nu}{3} \quad (3.32)$$

## 3.2 楊氏模數與附著力鼓膜相關試驗

Beams[10]為最早利用實驗測試多晶(Polycrystalline)與單晶金與銀等薄膜，量測其楊氏模數與殘留應力。觀察到隨著減少薄膜厚度，其拉伸強度與薄膜楊氏模數有增加之趨勢，但由於其不確定的應變計算，導致此結論尚有討論之空間。Small[70]等人則用吹氣測試量測銀與鉛多層薄膜之楊氏模數。Vlassak[71]亦分析圓形薄板及方形薄板之

機械特性，並想出藉由比較兩種不同之開口來萃取薄膜材料之浦松比。然而，在薄膜附著力測試方面，1961 年 Dannenberg[72]為最早利用 Blister 測試來量測樹脂(Epoxy resins)薄膜與不銹鋼底材間之附著力。也發現到在接合好的薄膜上附加強化層將更容易造成薄膜與底材剝離。典型鼓膜測試用來研究高分子厚膜的附著力，如 Gent 與 Lewandowski[73]則探討較厚之高分子黏著膠帶，測得臨界裂縫延伸力量( $G_c$ )約在 20-150 J/m<sup>2</sup>，且發現該值會隨著剝離率增加而加大。Hinkley[74]發現聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, Polystyrene and polymethylmethacrylate)與經氧化基材間所需剝離能量受被加壓的流場與介面相互影響。Allen 與 Senturia[75]則設計一平台(Island)鼓膜測試如圖 3.2 所示，中心壓力開口連接到中央平台，優點在於裂縫延伸力量可藉由給定之壓力來獲得。

### 3.3 鼓膜試驗量測系統

本節中試驗中所利用之設備為自行設計之鼓膜測試真空腔系統與安捷倫開發之商用奈米壓痕系統。在實驗設備中所用儀器為自行開發設計之鼓膜真空系統，並利用三次元表面光學干涉儀(如圖 3.3 所示)來量測薄膜結構受壓力負載後產生之形變位移，再藉由理論計算薄膜材料等相關機械性質。該鼓膜真空系統為自行架設之測試系統，共計具有壓力感測器(Pressure sensor)、兩個氣動筏門(Pneumatic valve)、兩個針筏(Needle valve)與真空腔本體，架設如圖 3.4 所示。而控制系統則是藉由簡易可程式邏輯控制器(PLC, Programmable Logic Controller)來控制氣動筏門開/關，其所使用之軟體為 HITECH\_ADG，透過該軟體進行相關控制壓力閥門開關。首先，於壓力感測器上設定欲量測之壓力，再利用電腦操作打開氣動筏門讓高氮氣體通入，當感應器偵測

達到預設之壓力後，控制器自行關閉氣動筏門，另外測試系統亦可控制氣體之排放進行負壓測試，更進一步可進行控制正、負壓之反覆作用，造成薄膜結構類似承受疲勞測試負載，但由於缺乏緩衝腔之作用與氣動閥反應時間較慢。因此，加裝另一套控制系統如圖 3.5 所示。除利用兩球閥替換原先之氣動閥門外，並利用電子壓力控制器 ER-3000 (TESCOM, USA)，如圖 3.6 所示。該壓力控制器除具有內建緩衝壓力裝置外，並可透過軟體控制使得壓力持續穩定於所設定之值，如圖 3.7 所示。紅線為設定壓力從 2 kPa 到 4 kPa 之預定值，黃線則為系統控制產生之結果，該系統有助於薄膜結構承受穩定負載之作用，接著透過球閥阻斷進氣，再利用光學干涉儀量測薄膜受力後所產生之變形。而所採用之壓力感測器分別為 SUNX 公司所生產型號 DP20 與 DP22 壓力感測器(範圍 $\pm 1$  MPa)；而最小之壓力感測器為 COPAL Electronics 公司所生產之型號為 PG-30-101-R-N 壓力感測範圍為 $\pm 10$  kPa。該壓力感測器(PG30)透過工研院量測中心國家標準實驗室可追溯之數位壓力 Yokogawa MT110 進行校正，不確定度為 2.7 Pa (校正編號: C950273)，其校正結果如圖 3.8 所示，在 95%信心水準下，PG30 壓力感測器 0-9 kPa 其相對不確定度為 10 Pa，不確定度隨壓力增加而提高。

而薄膜結構負載受力後所產生之變形則利用現有之三次元表面干涉儀來量測薄膜之形變，其原理主要乃利用光線受微結構物件反射表面後與參考光路產生干涉條紋來計算薄膜深度及表面粗糙度(Roughness)，計有垂直式掃描干涉儀(VSI mode, Vertical Scanning Interferometer)與相位偏移干涉儀(PSI mode, Phase Shifting Interferometer)等兩種量測模式，其解析度在垂直式掃描干涉儀模式下可達到 3 nm；而相位偏移干涉儀模式則可達 0.3 nm。實驗中之結構

最大變位在 500  $\mu\text{m}$  內與膜間高度差利用白光之垂直式掃描干涉儀量測模式，而小變形與薄膜之粗糙度則透過紅光相位偏移干涉儀模式。而一深度 10.07  $\mu\text{m}$  標準校正件如圖 3.9 所示，用來校正垂直式掃描干涉儀之線性馬達控制之設定參數。

利用真空腔搭配壓力控制系統之設計，具調變不同壓力等級造成薄膜微結構之負載受力，進而使得薄膜產生形變，配合前述理論計算用以探討壓力與位移間之關係式獲得如薄膜殘留應力、楊氏模數等機械性質。且該系統亦可進行類似疲勞負載測試，控制進氣與抽氣之循環負載作用，達成薄膜微結構可靠度測試之目的。但此光學干涉儀僅適用於穩定壓力下之量測結果，並無法記錄量測連續壓力變動下之薄膜變形行為。

### 3.4 氮化矽與金屬圓形薄膜結構試片準備與製作

雖然，可將氮化矽薄膜鍍於矽基材後，配合黃光定義與微機電製程體型微加工(Bulk micromachining)，製做矩形之懸浮微結構試片。但由於矩形試片具有四個奇異點及應力集中與邊界不連續等問題，於萃取殘留應力與楊氏模數的理論分析上，較圓形薄膜結構試片來得複雜。因此，對於該兩項薄膜機械之研究採用設計圓形幾何試片之製程，並針對微機電系統領域中較常使用之鍍膜材料如氮化矽、金與鋁等金屬薄膜進行探討分析。在氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )與金屬薄膜的楊氏模數量測上，以利用黃光微影配合反應性離子蝕刻、反應性離子深蝕刻(Deep-RIE)與矽等向蝕刻系統( $\text{XeF}_2$  Si isotropic Etching)等三種乾蝕刻技術製做測試薄膜。

首先，如圖 3.10(a)所示，於壓力在 0.7 torr 與溫度 875 $^{\circ}\text{C}$  條件下，以低壓化學氣相沉積法在厚度約為  $290\pm 15\mu\text{m}$  的雙拋(Double Polished)



四吋晶圓上沉積  $0.5\ \mu\text{m}$  的低應力的氮化矽薄膜，而通入的氣體二氯矽烷(Dichlorosilane)與氮氣比值為 3.5 ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2:\text{NH}_3=3.5:1$ )，該參數沉積之氮化矽薄膜殘留應力範圍為 0 至 100 MPa 間。而晶片背面的氮化矽薄膜圓形薄膜結構尺寸藉由黃光微影技術與第一道乾蝕刻-反應性離子蝕刻定義出圓形圖案幾何尺寸，如圖 3.10(b)~3.10(c)。接著利用反應性離子深蝕刻移除部份的矽基材如圖 3.10(d<sub>1</sub>)。剩餘的些許厚度  $h_1$  矽基材用來輔以薄膜結構的剛性，避免於金屬鍍膜製程時的變形。接著利用電子束蒸鍍(E-Gun)分別鍍上厚度各為  $0.5\ \mu\text{m}$  的鋁膜與  $0.2\ \mu\text{m}$  的金膜。鍍上膜後，剩餘的矽基材則再次利用反應性離子深蝕刻移除如圖 3.10(e<sub>1</sub>)所示。氮化矽薄膜則用來保護金屬膜免受於離子束的撞擊。最後，如圖 3.10(f<sub>1</sub>)氮化矽薄膜藉由參數 3 torr 的氟化氙( $\text{XeF}_2$ , Xenon difluoride)氣體矽等向蝕刻系統移除，完成金屬圓形薄膜結構。懸浮的圓形薄板外形藉由光罩定義如圖 3.10(b)。類似的製程步驟亦被用來備製懸浮的氮化矽鼓膜試片。此階段之氮化矽薄膜亦透過如圖 3.10(a)~3.10(c)所示，進行沉積與黃光定義圖案。之後，反應性離子深蝕刻被用來移除大多部份之矽基材，如圖 3.10(d<sub>2</sub>)所示。維持的矽基材厚度  $h_2$  用於避免氮化矽薄膜遭受反應性離子深蝕刻之離子撞擊。接續利用氟化氙氣體的等向性蝕刻系統用來移除剩餘之矽基材，如圖 3.10(e<sub>2</sub>)所示，運用對氮化矽與矽基材間良好的蝕刻參數，其選擇比為 3 torr 氟化氙氣體與 2 torr 氮氣來懸浮圓形的氮化矽薄膜。對於鼓膜測試之試片鋁膜(厚度為 5000 nm)、金膜(厚度為 2000 nm)與氮化矽(500 nm)分別如圖 3.11 所示。最後，晶片被裁切為 1 公分×1 公分面積大小做為鼓膜測試試片之用，並利用樹脂黏著於預先已鑽孔洞直徑為 3 mm 之壓克力圓盤上，再與設計之真空腔體結合進行試驗。圖 3.12 為測試試片之前視圖與背視圖。



此外，氮化矽透明薄膜之實際厚度透過光學量測系統(MP100-ME system, Labguide)於圓形薄膜上均勻選取十點之平均值，該儀器之讀值解析為1 nm。而實際鋁膜與金膜之薄膜厚度則透過量測出平面位移之干涉儀量測獲得。而圓形薄膜結構之直徑則由工具機光學儀(STM6, Olympus)量測，其解析讀值為0.1  $\mu\text{m}$ 。

### 3.5 結果與討論

以下將對於氮化矽與金屬薄膜結構，分別利用鼓膜測試與商用奈米壓痕量測其薄膜之楊氏模數值，並進行比較探討。

#### 3.5.1 鼓膜測試結果

經由鼓膜測試系統對於待測圓形薄膜結構施加壓力負載，獲得薄膜變形在不同大小壓力負載下之關係，並與產生之光學干涉條紋(optical interference patterns)進行比對。如圖 3.13、3.14 與 3.15 分別為鋁膜、金膜與氮化矽薄膜結構在不同壓力大小下之薄膜變形圖，並同時記錄對應之光學干涉條紋。因此，不同壓力下之最大變形位移可藉由 Vision 軟體分析實驗數據而得，如圖 3.16 所示。從圖 3.13 中發現由於殘留應力造成鋁膜之圓形薄膜結構具有一初始向下之變形(常壓下之狀況)。而鋁膜薄膜承受壓力小於 5 kPa 時，由干涉條紋中得知其變形形貌並無對稱之情況，此時薄膜並無承受均勻之壓力。因此，對於試驗數據之分析，採用壓力大於 5 kPa 之實驗結果。而金膜厚度相對於鋁膜來得薄，如圖 3.14 所示當施加壓力負載大於 1 kPa 時，薄膜變形明顯呈現，代表此時薄膜結構承受較均勻之壓力，實驗結果因而選用壓力 1 kPa 以後之數據。而採用低應力製程氮化矽薄膜，由於薄膜結構受殘留張應力之影響較小(氮化矽薄膜所採用之製程參數殘留應力小於 100 MPa)，故僅須施加微量的壓力即能使得薄膜結構承受

均勻靜液壓，並獲得圓形薄膜變形圖，如圖 3.15 所示。

圖 3.17-3.19 分別顯示在不同壓力下量測之鋁膜、金膜與氮化矽薄膜變形圖。在兩不同壓力 9.10 kPa 與 13.50 kPa 下，圓形鋁膜出平面之直徑位移變形圖如圖 3.17 所示。從圖中顯示在不同之兩壓力狀態下 Lin's 理論較 Timoshenko 假設之模型更接近實驗之結果。圖 3.18 則是在壓力分別為 1.51 kPa 與 2.50 kPa 時，金膜之負載狀態之直徑位移變形圖，從圖中發現在大於 1 kPa 之兩不同壓力下，出平面的變形實驗結果與 Lin's 假設之變形形貌曲線幾近重疊。而在兩不同壓力狀態下承受負載之氮化矽薄膜亦有相同之結果，如圖 3.19 所示在壓力 0.52 kPa 與 1.00 kPa 下，Lin's 假設之模型理論與實驗數據相吻合。此外，經比較 Beams's、Timoshenko 與 Lin's 三者理論中  $C_2$  參數與浦松比之相關性，如圖 3.20 所示。發現 Beams's 理論中的參數雖不受浦松比之影響，但實際薄膜試片邊界為附著於基材上，邊界基材上薄膜橫向應變受到限制，薄膜受力變形由邊界至薄膜中心點因由平面應變 (Plane strain) 逐漸改變為雙軸向應變 (Biaxial strain)。因此，Beams's 假設全為雙軸向應變為高估薄膜開口之勁度，較不符合實際之邊界條件。而能量法中 Lin's 與 Timoshenko 的理論在改變不同的浦松比下，明顯得知 Lin's 的理論(式 3.32)  $C_2$  參數所受浦松比的影響較小；亦即在計算楊氏模數時所受浦松比影響為最少。因此，本文利用 Lin's 模型理論來獲取在受不同載重(P)下與變形最大振幅(h)之薄膜楊氏模數，如式 3.30 式所示。圖 3.21 顯示了金屬鋁膜薄膜在變動壓力下與最大位移之關係式，三條曲線分別代表量測三種不同直徑大小的金屬鋁膜鍍膜之實驗結果。此外，圖 3.22 與圖 3.23 分別代表量測獲得的金膜與氮化矽薄膜結構之實驗結果。薄膜的雙軸向模數則是利用公式 3.1 對圖 3.21、3.22 與 3.23 之實驗結果進行曲線趨合獲得。根據 Lin's

的薄板位移函數求解能量法，式 3.1 中參數  $C_2$  為  $(7-\nu)/3$ 。當代入浦松比為 0.25 時，鋁膜的楊氏模數經計算為  $121.72 \pm 8.95$ ，其相關尺寸數值如表 3.1 所示。同理，當浦松比為 0.42 時，金膜的楊氏模數為  $93.02 \pm 5.15$  GPa，如表 3.2 所示；而氮化矽的薄膜結構在浦松比為 0.25 時，楊氏模數為  $250.92 \pm 22.54$  GPa，如表 3.3 所示。而透過計算獲得氮化矽薄膜其殘留應力分別為 93.59 MPa、43.75 MPa 與 47.70 MPa 符合製程參數之結果。根據 Lin's 的理論模型，楊氏模數正比於  $(1-\nu)/(7-\nu)$ 。當浦松比有 20% 誤差時 ( $\nu=0.25 \pm 0.05$ )，計算獲得之楊氏模數約有  $\pm 6\%$  之誤差。

### 3.5.2 奈米壓痕測試結果

而奈米壓痕測試同時利用來量測薄膜之楊氏模數。圖 3.24 代表了典型的金屬薄膜量測結果之載重與卸載曲線。依據量測之結果當浦松比為 0.25 時，平均的鋁膜楊氏模數為  $118.87 \pm 14.85$  GPa。相同的方式下，金膜在浦松比為 0.42 下量測之平均結果為  $92.35 \pm 3.29$  GPa。從 1.6 式中，奈米壓痕透過試驗計算理論獲得之薄膜楊氏模數正比於  $(1-\nu^2)$ 。當浦松比具有 20% 誤差時 ( $\nu=0.25 \pm 0.05$ )，量測而得之楊氏模數具有小於  $\pm 3\%$  之誤差。

經與鼓膜測試結果比較獲得，當浦松比為 0.25 時，在鋁膜鼓膜測試與奈米壓痕測試中，兩者具有 2.34% 之誤差。另一方面，金膜的楊氏模數在浦松比為 0.42 時，兩量測技術之誤差為 0.72%。儘管由浦松比變動 20% 下所引起計算薄膜楊氏模數的差異，在兩不同量測系統具有約 10% 的誤差值。但由兩量測系統所獲得之金屬薄膜實驗結果幾近一致。

### 3.6 總結

在本研究中提出利用三道乾蝕刻製程與氮化矽薄膜作為犧牲層之概念，透過自行架設之鼓膜真空系統量測金屬與氮化矽薄膜之機械性質。主要貢獻為建立一新式用來製作懸浮的單層金屬圓形薄膜試片，製程結合了反應性離子深蝕刻與氟化氬氣體等乾蝕刻系統，成功釋放測試的金屬薄膜結構。藉由氮化矽的保護層作用，避免反應性離子深蝕刻對待測金屬薄膜結構造成離子撞擊的損傷。此外，此一製程設計也可避免氮化矽薄膜與金屬薄膜結構在釋放時產生預變形，因此薄膜的機械性質將不會受試片製程準備時所影響。圓形的待測氮化矽薄膜試片也能藉由改變氟化氬蝕刻氣體參數所獲得。在應用上，圓形的鋁、金與氮化矽薄膜能透過製程設計與鼓膜測試找出其薄膜之機械性質，量測所獲得之楊氏模數值與奈米壓痕試驗相符合。同時，也利用該系統進行薄膜層間附著力之研究，該相關探討可參考附錄 A。



表 3.1 鋁膜試片尺寸

Al thin films	Spec-1	Spec-2	Spec-3
Thickness (nm)	500	500	500
Radius ( $\mu\text{m}$ )	158.33	212.63	171.21
Fit value	0.30236	0.09328	0.19446
Young's modulus $E_{\text{ave}}=121.72 \text{ GPa}$ $\nu=0.25$ (Lin's theory)	126.67 GPa	127.11 GPa	111.39 GPa

表 3.2 金膜試片尺寸

Au thin films	Spec-1	Spec-2	Spec-3
Thickness (nm)	200	200	200
Radius ( $\mu\text{m}$ )	455.0	445.5	458.5
Fit value	0.00159	0.0019	0.00154
Young's modulus $E_{\text{ave}}=93.02 \text{ GPa}$ $\nu=0.42$ (Lin's theory)	90.10 GPa	98.96 GPa	89.99 GPa

表 3.3 氮化矽薄膜試片尺寸

Nitride thin films	Spec-1	Spec-2	Spec-3
Thickness (nm)	275.0	222.2	377.2
Radius ( $\mu\text{m}$ )	416.55	419.70	386.55
Fit value	0.00618	0.00577	0.01311
Young's modulus $E_{\text{ave}}=250.92 \text{ GPa}$ $\nu=0.25$ (Lin's theory)	225.52 GPa	268.58 GPa	258.66 GPa



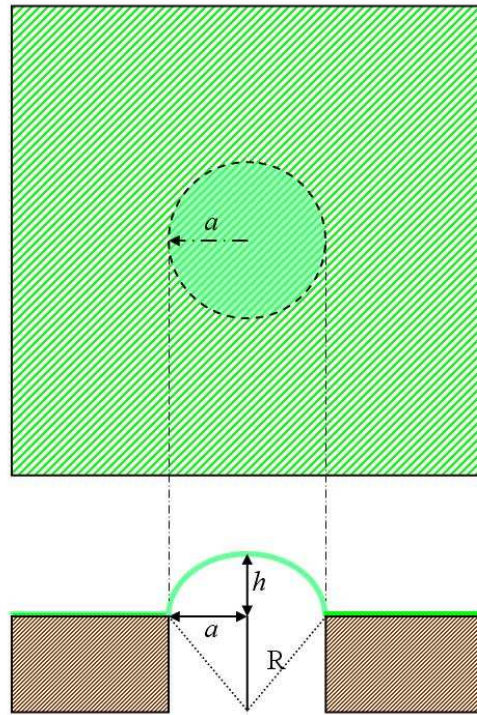


圖 3.1 球面理論示意圖

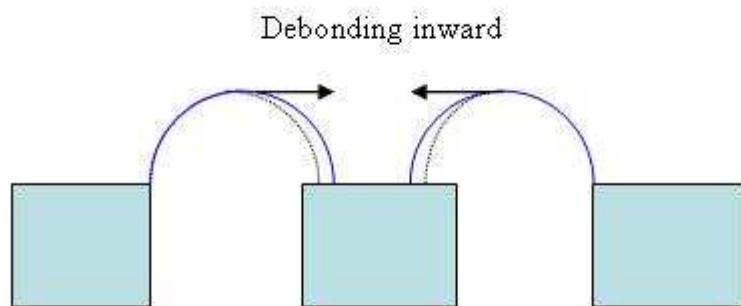


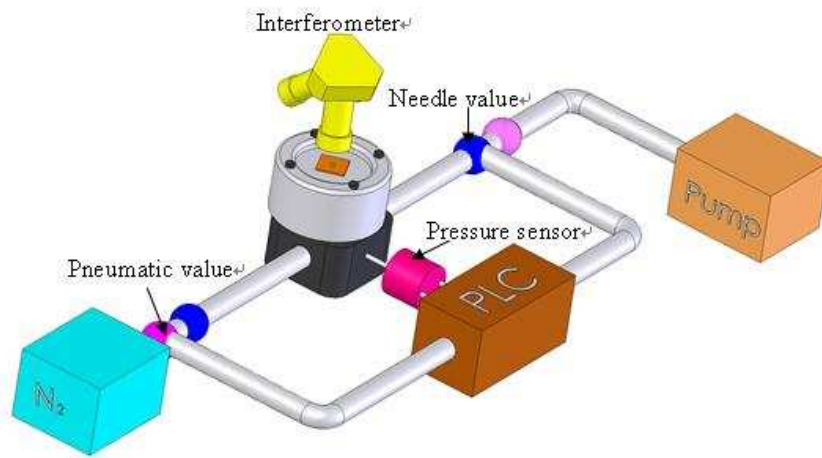
圖 3.2 雙面平台鼓膜測試示意圖(Island blister test)



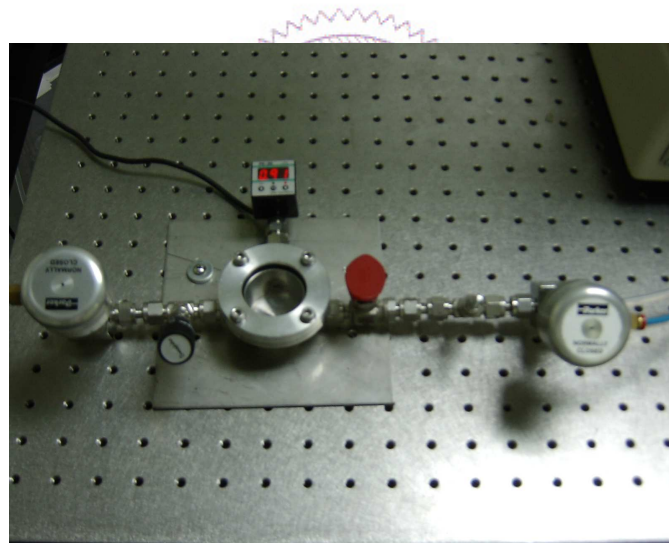


圖 3.3 三次元表面干涉儀





(a)系統架設示意圖



(b)真空腔體

圖3.4 鼓膜系統 (a)系統架設示意圖 (b)真空腔體

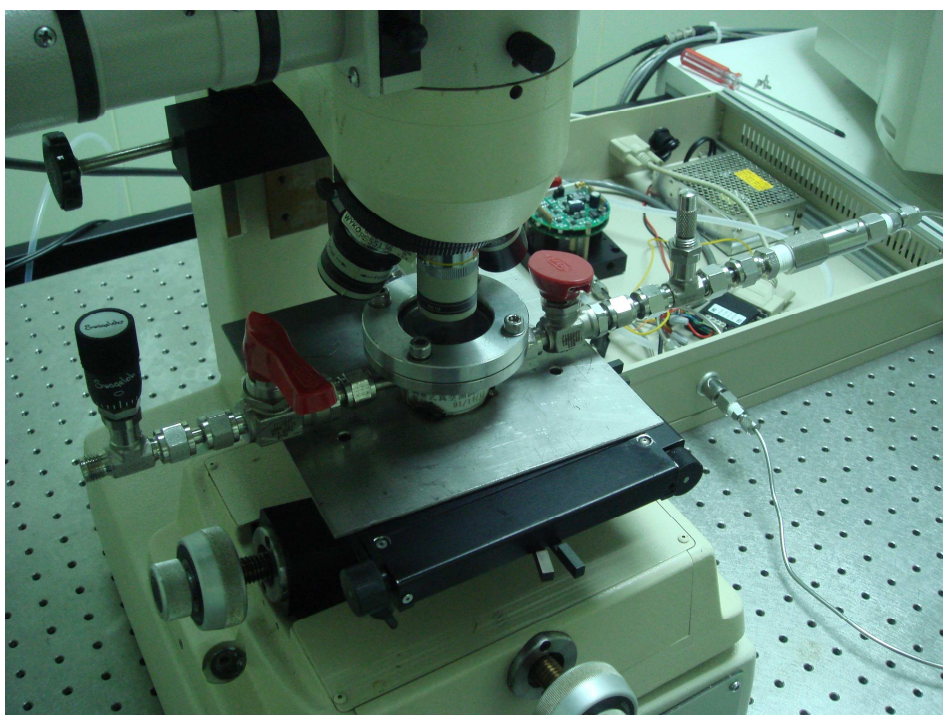


圖 3.5 鼓膜系統架設

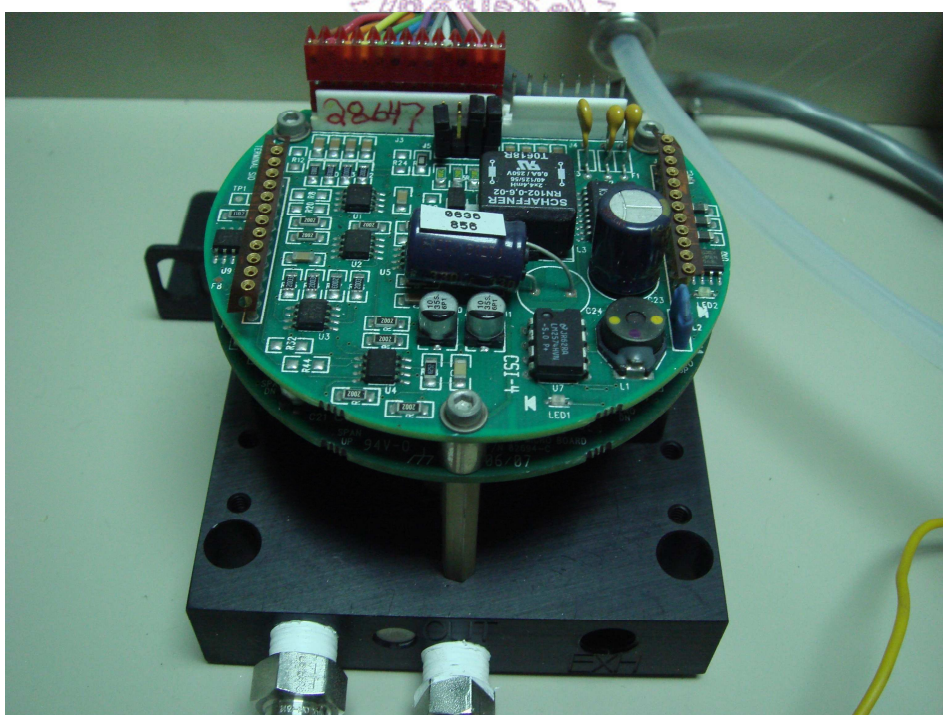


圖3.6 ER-3000電子壓力控制器

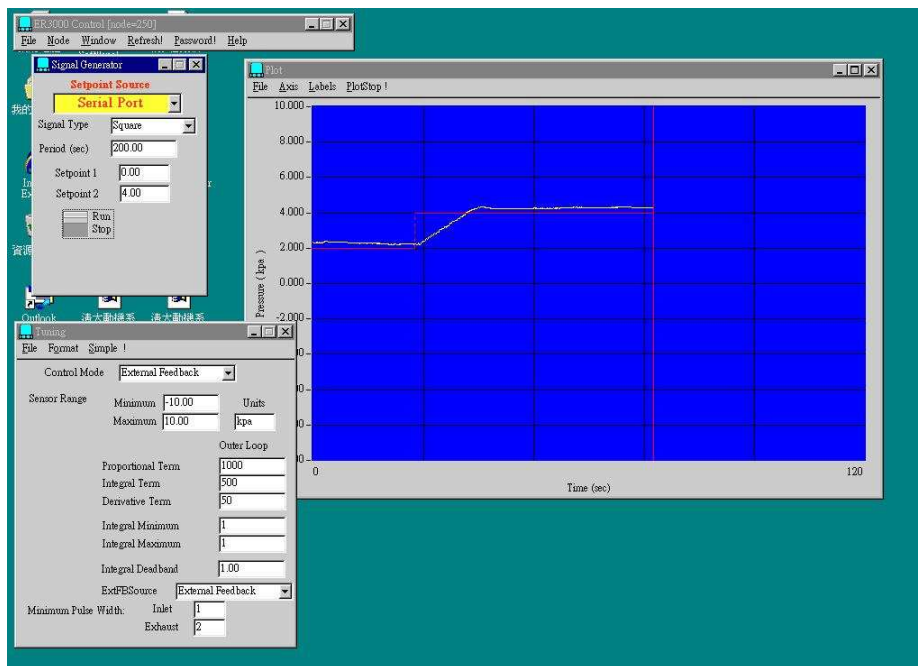


圖 3.7 設定壓力與實際壓力顯示圖

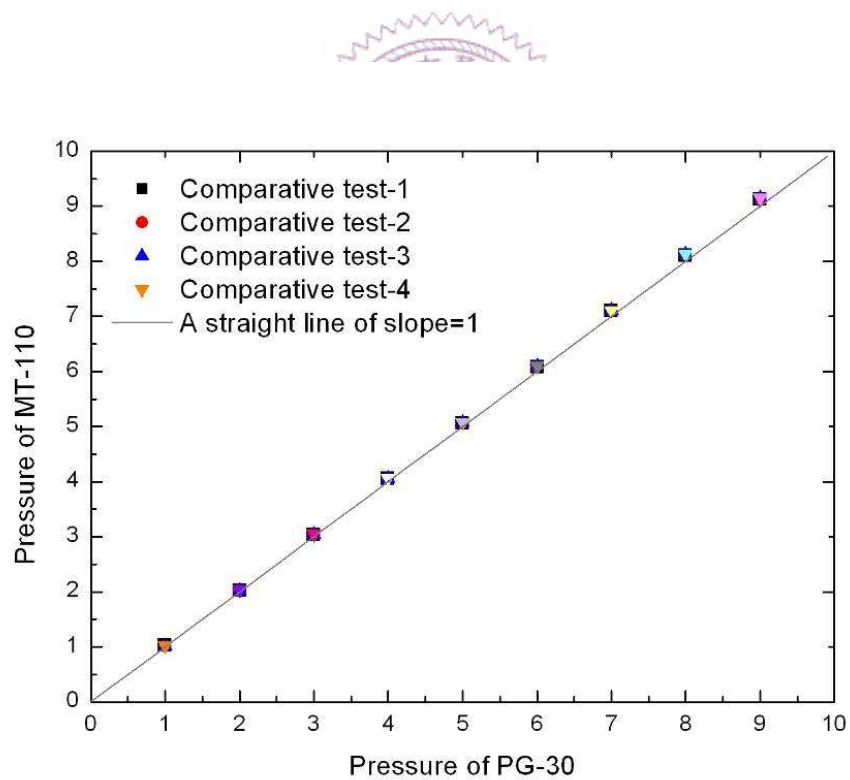


圖 3.8 PG-30 感測器校正圖



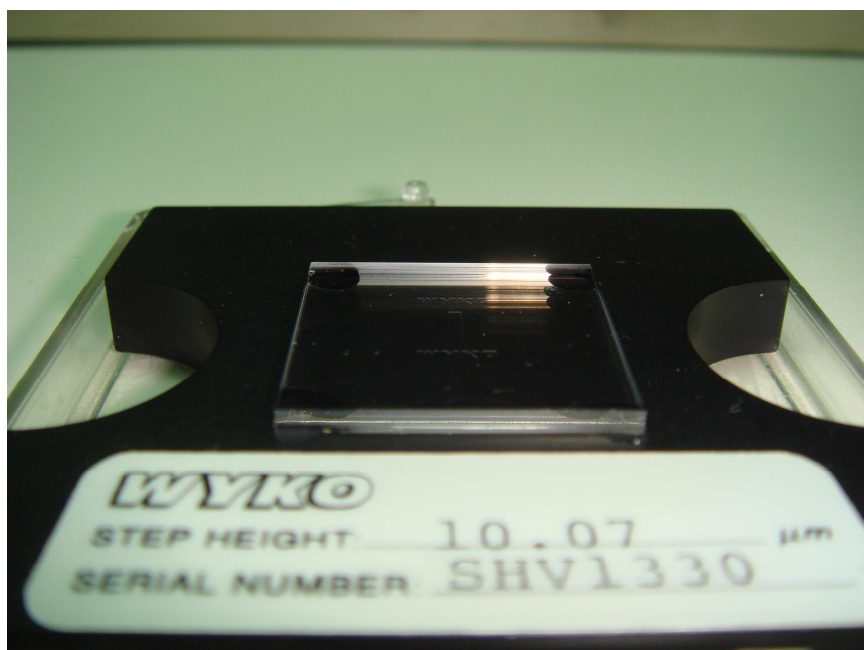


圖3.9 光學干涉儀系統校正片



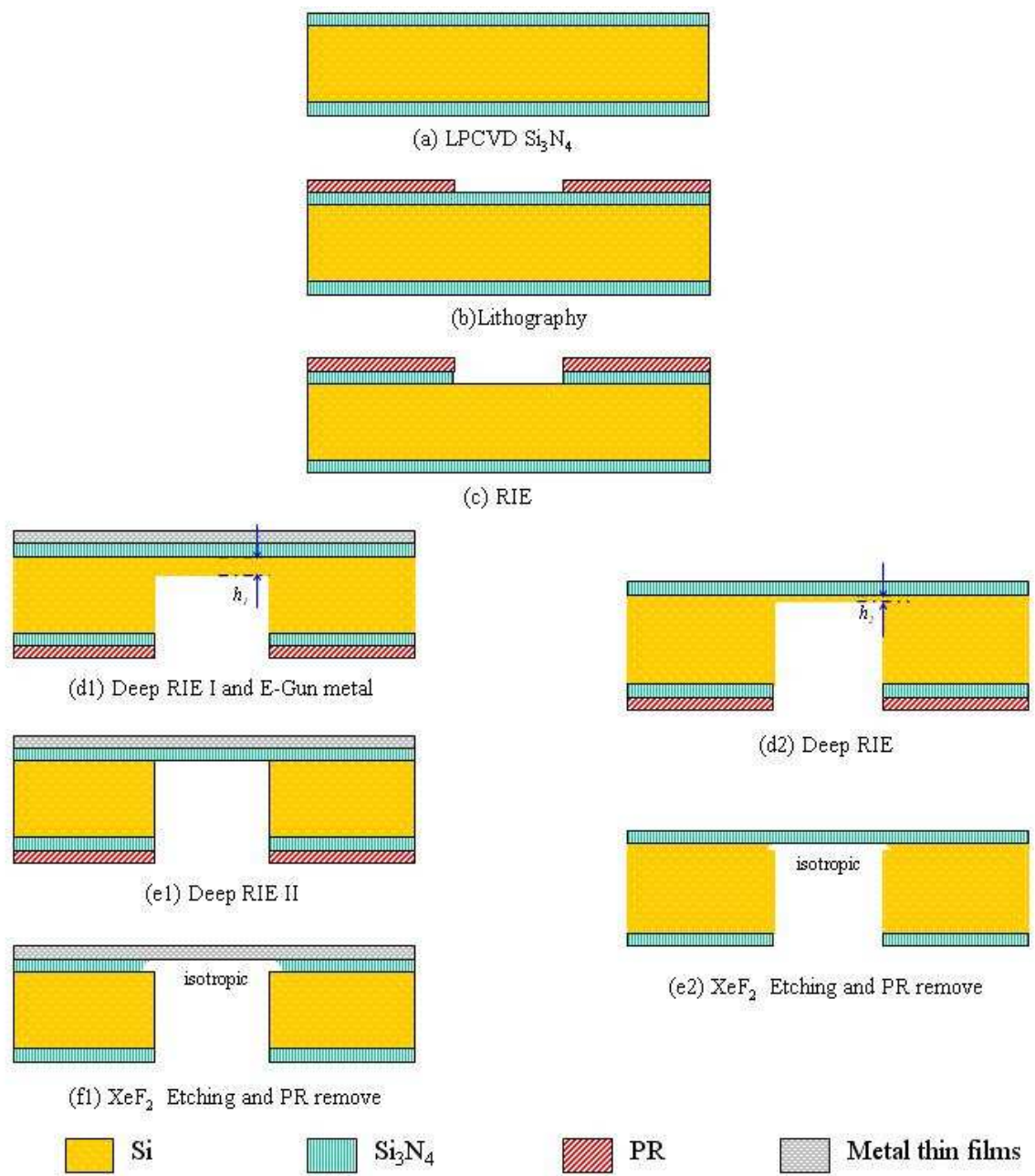
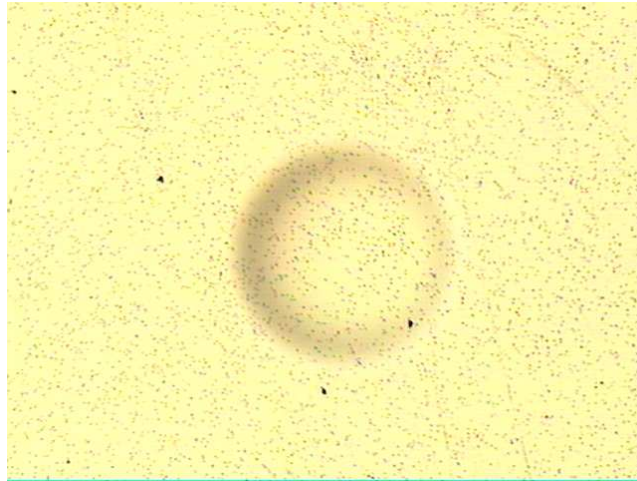


圖 3.10 金屬薄膜結構製程圖

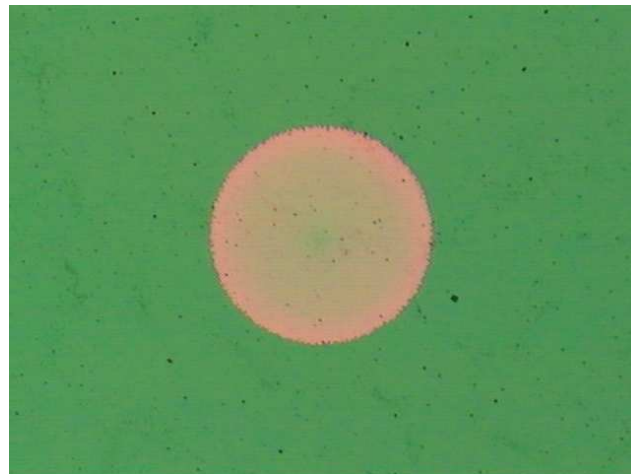




(a)鋁膜



(b)金膜



(c)氮化矽薄膜

圖 3.11 懸浮 (a)鋁膜 (b)金膜 (c)氮化矽薄膜

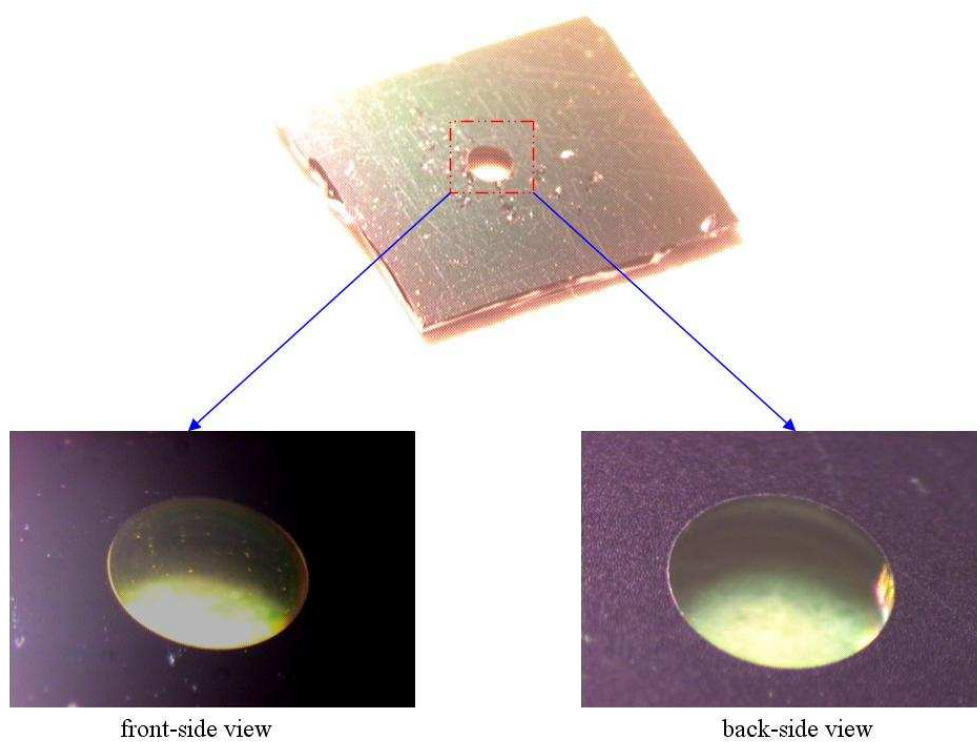


圖 3.12 氮化矽薄膜正視與背視圖



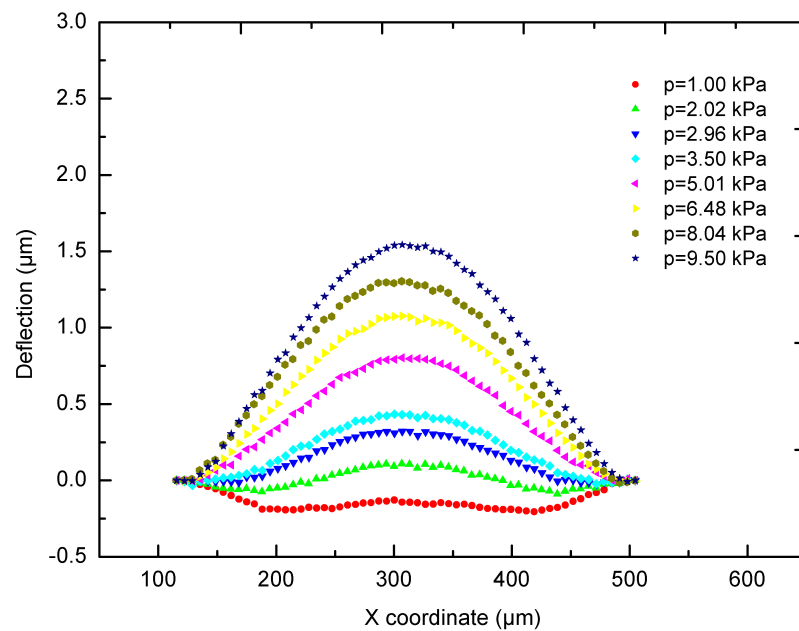
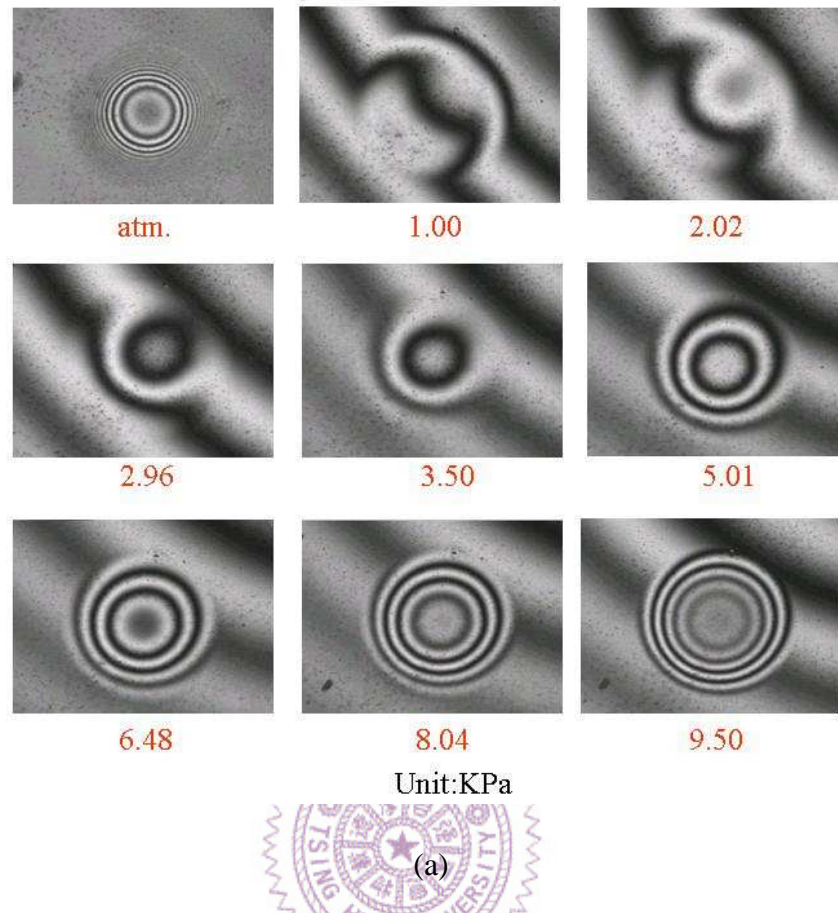
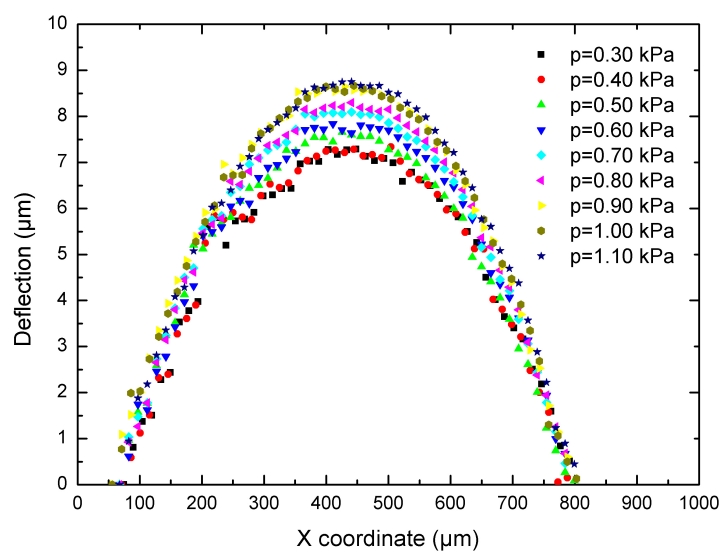
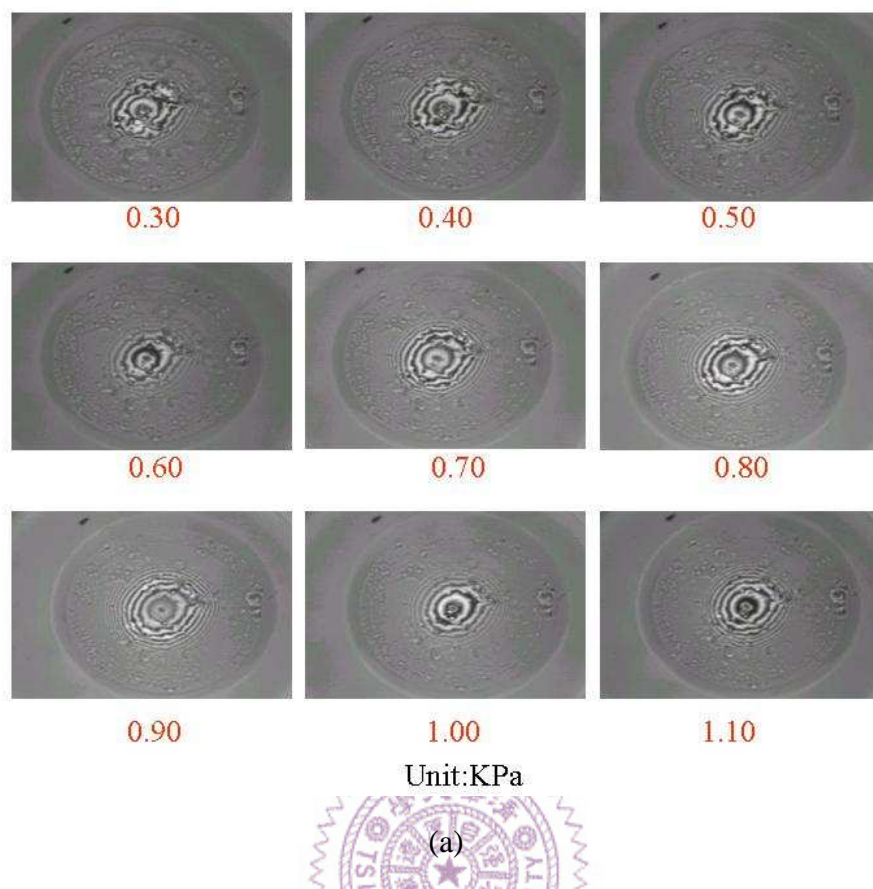


圖3.13 鋁膜在不同壓力下 (a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖



(b)

圖3.14 金膜在不同壓力下 (a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖

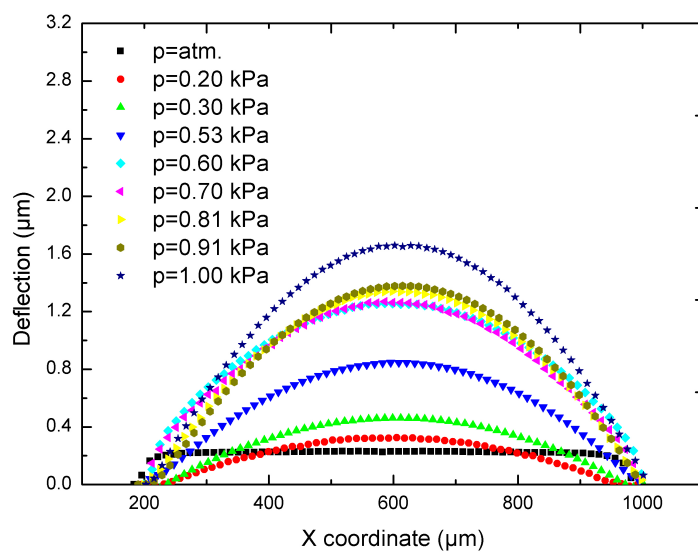
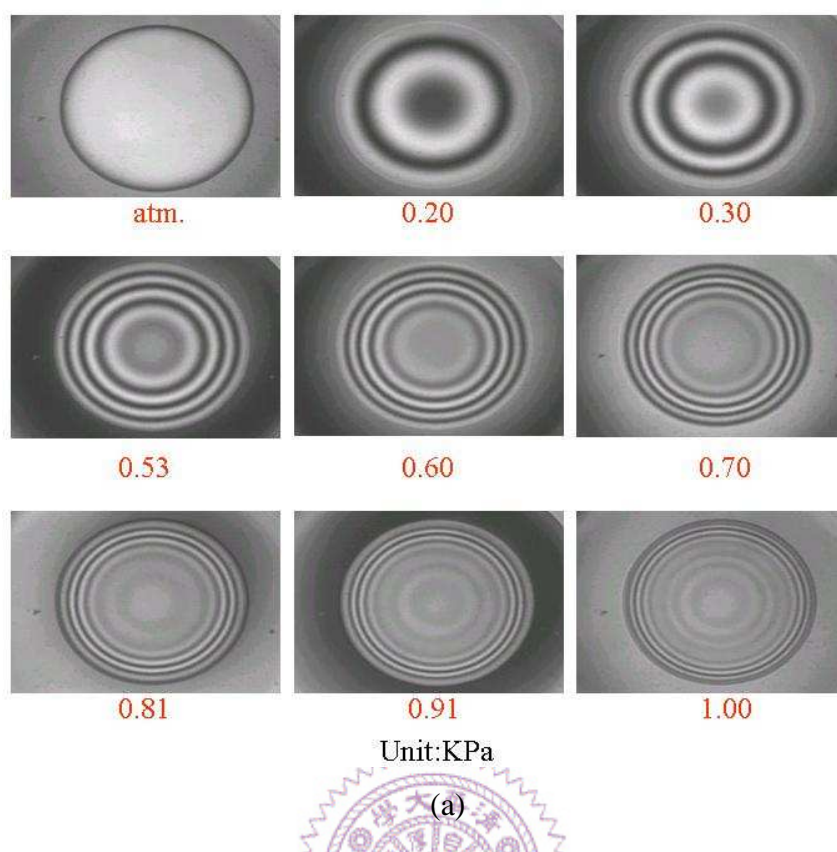
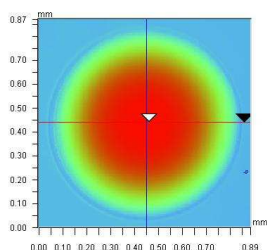
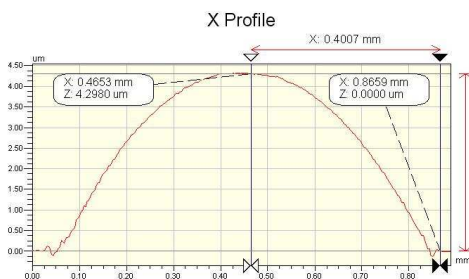


圖3.15 氮化矽薄膜在不同壓力下 (a)干涉條紋圖 (b)薄膜變形圖





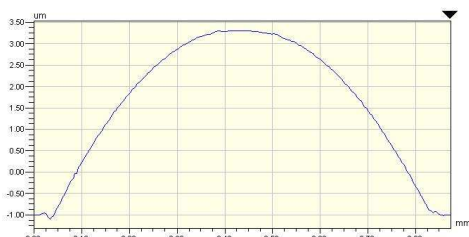
X	0.45	-	-	mm
Y	0.44	-	-	mm
Ht	3.31	-	-	um
Dist	-	-	-	mm
Angle	-	-	-	°



Rq	1.42 um
Ra	1.23 um
Rt	4.44 um
Rp	4.30 um
Rv	-0.14 um

Angle	-10.77 mrad
Curve	-18.40 mm
Terms	User Fit
Avg Ht	2.68 um
Area	1068.88 um2

Y Profile



Rq	1.50 um
Ra	1.32 um
Rt	4.41 um
Rp	3.31 um
Rv	-1.10 um

Angle	-12.82 urad
Curve	-18.84 mm
Terms	None
Avg Ht	1.63 um
Area	1415.43 um2

Title: Subregion

Note: X offset:46 Y offset:2

圖 3.16 最大位移量測示意圖

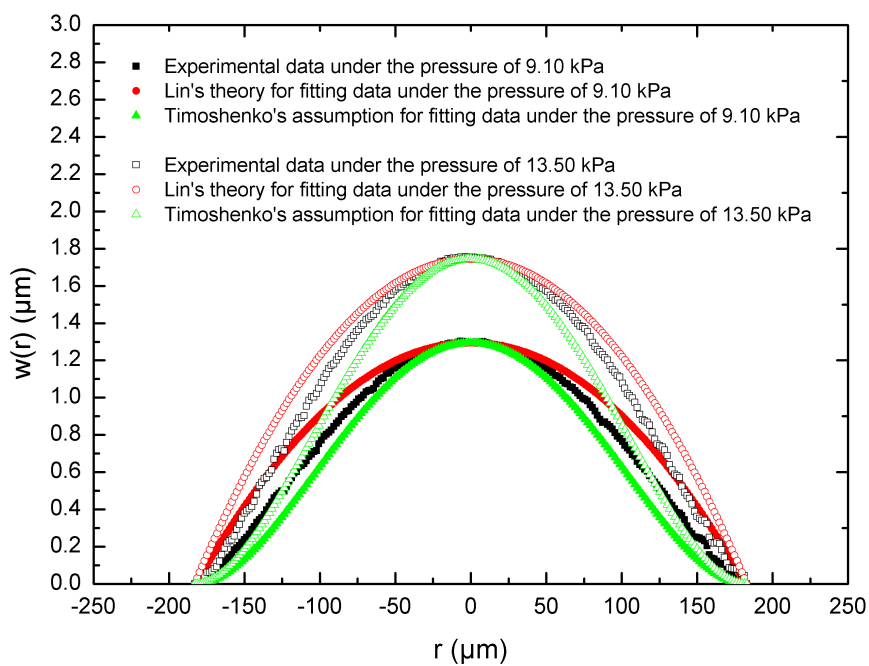


圖 3.17 鋁膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖



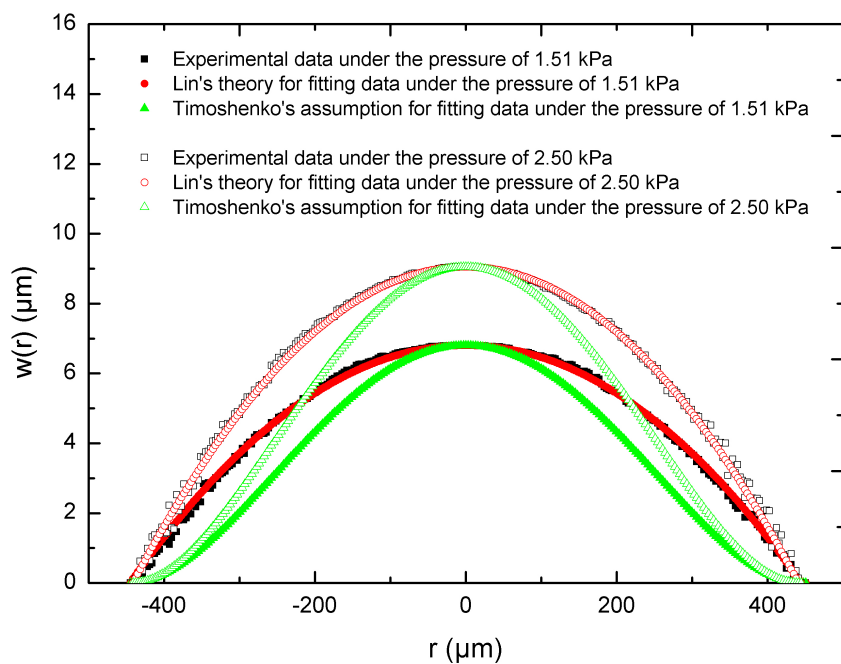


圖 3.18 金膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖

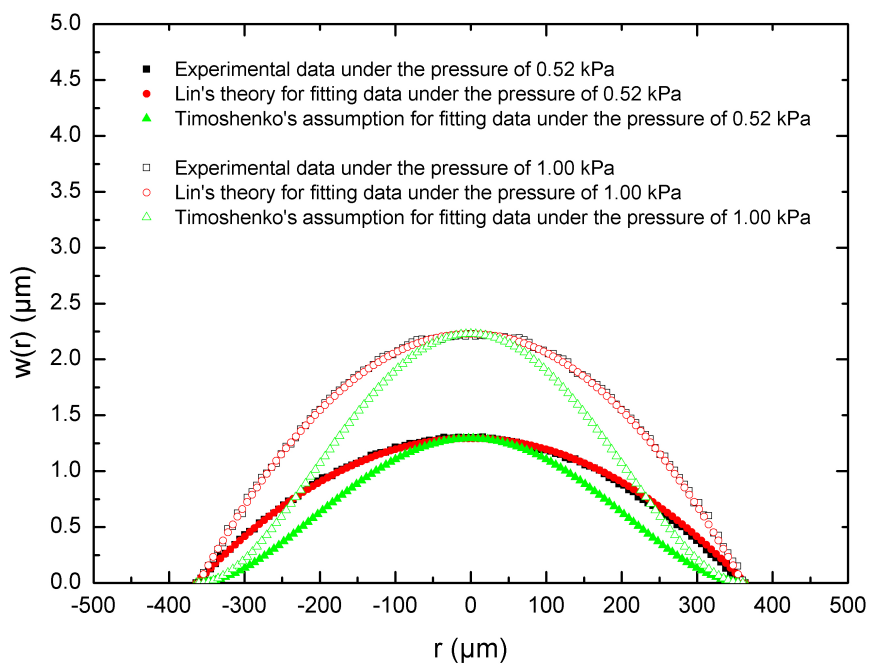


圖 3.19 氮化矽薄膜不同壓力下位移函數實驗與理論比較圖

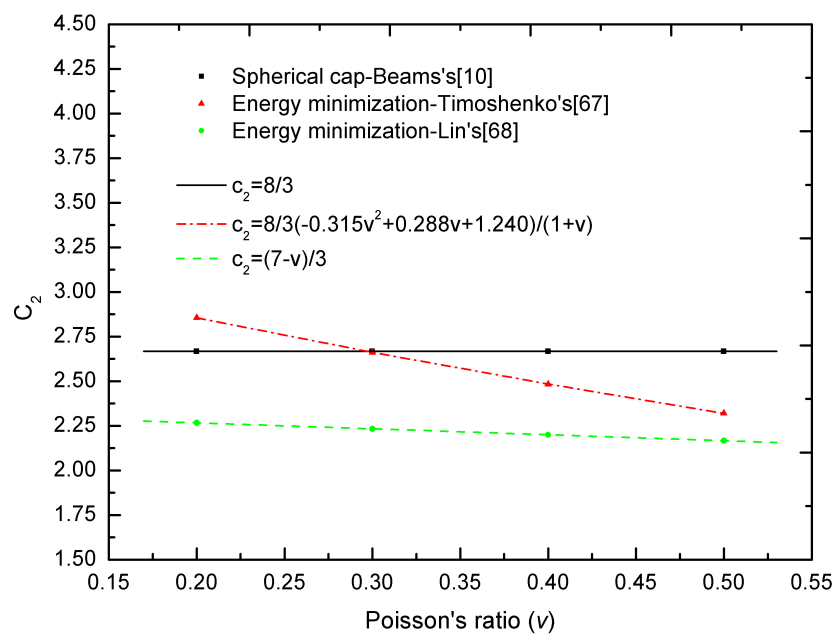


圖 3.20 浦松比與  $C_2$  參數之關係圖

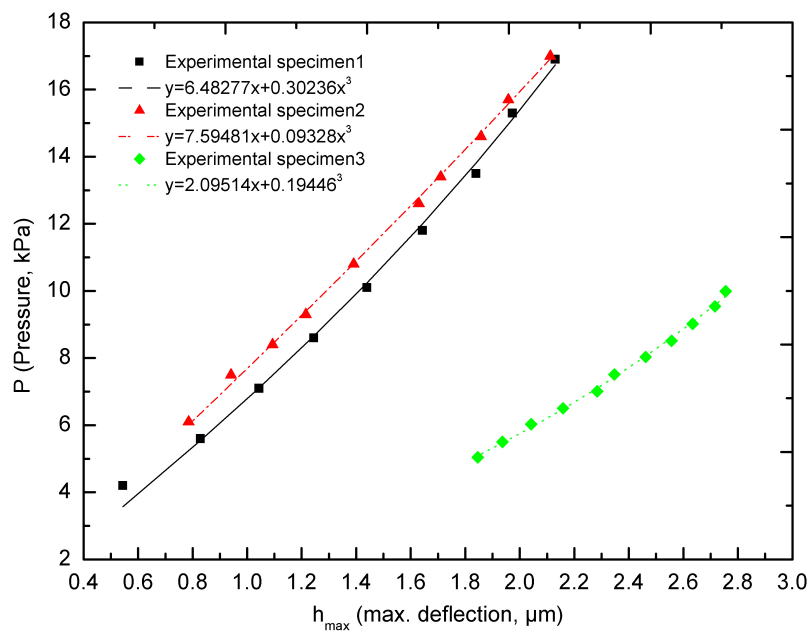


圖 3.21 鋁膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖

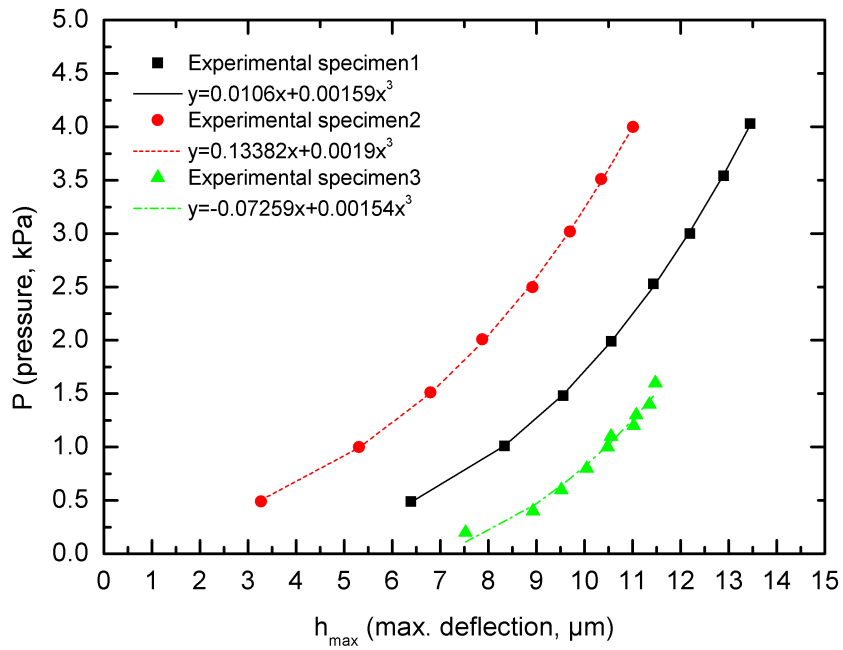


圖 3.22 金膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖

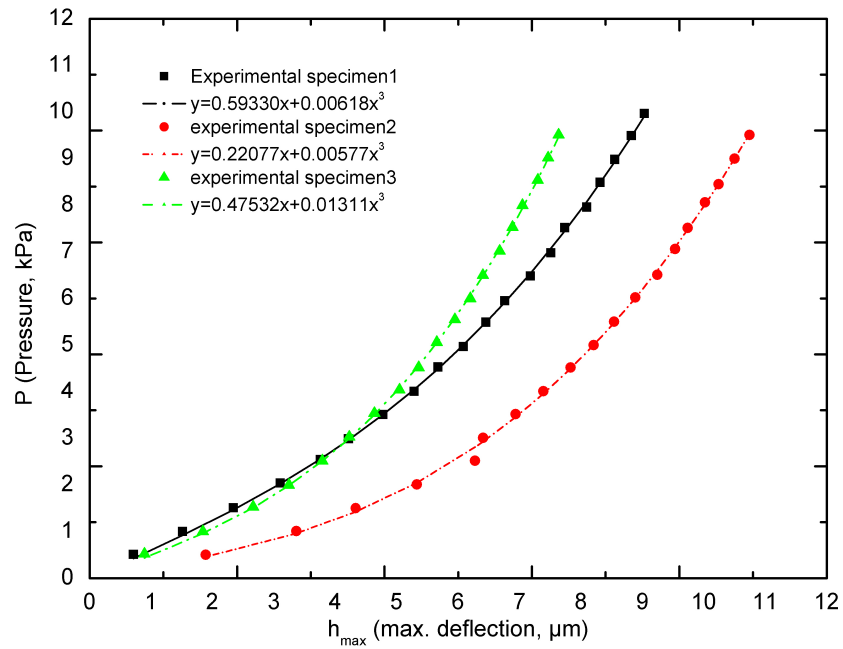
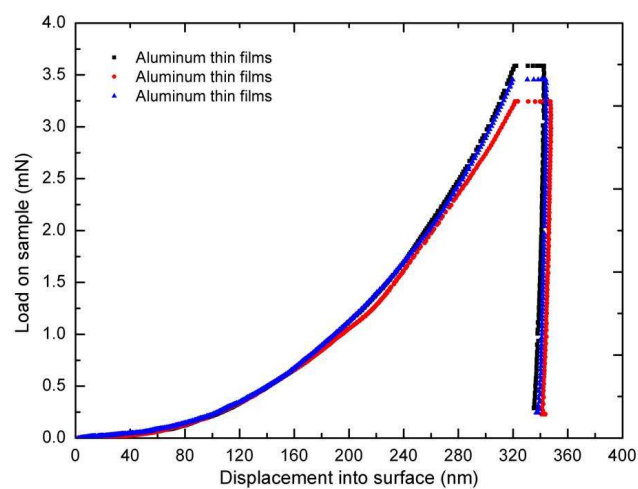
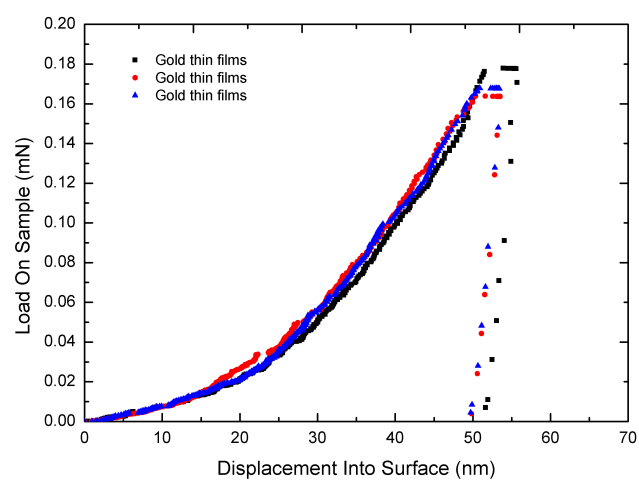


圖 3.23 氮化矽薄膜經鼓膜測試之壓力與位移關係圖



(a)



(b)

圖 3.24 奈米壓痕試驗(a) 鋁膜奈米壓痕載重-卸載曲線圖  
(b) 金膜奈米壓痕載重-卸載曲線圖

## 第四章、奈米拉伸測試與系統校正

前述章節描述利用鼓膜測試量測金屬薄膜之機械性質，但由於鼓膜測試需藉由光學系統量測薄膜結構受力時之變形。對於高分子材料不具反射性或是添加強化物質造成表面粗度較大之複合薄膜，不易透過光學系統量測薄膜之形變。因此，本研究亦利用奈米拉伸量測系統建立力量與位移校正技術，並利用高分子薄膜與奈米碳管複合薄膜來驗證拉伸測試系統。主要薄膜為高分子聚二甲基矽氧烷及其與奈米碳管之複合薄膜(PDMS/CNTs, PolydimethylSiloxane/Carbon Nanotubes Nanocomposites)，同時亦藉由奈米壓痕試驗與奈米拉伸量測技術進行比較探討。

為瞭解奈米拉伸系統與奈米壓痕量測系統在量測高分子薄膜應用上之差異性，利用經校正之奈米拉伸試驗機針對高分子複合薄膜進行量測探討。在靜態量測上，透過試驗計算高分子薄膜之楊氏模數，並與奈米壓痕量測系統結果進行比較。而在動態量測上，則是利用奈米拉伸測試系統進行儲存模數(Storage modulus)與損耗模數(Loss modulus)之研究。

### 4.1 奈米拉伸測試機台

奈米拉伸測試機台(Nano Bionix<sup>®</sup> universal testing system)則為安捷倫公司所研發之軸向拉伸測試系統，如圖 4.1 所示。此系統可分為二大部份，分別為微奈米機械性質量測系統機台硬體架構設備與該設備之電腦控制系統。硬體架構主要由上下兩夾持端所組成，下夾持端包含奈米機械致動傳感器(NMAT, Nano Mechanical Actuating Transducer)之感測元件如圖 4.2 所示[100]，為力量與位移之感測器。

該儀器最大施力為 500 mN，最大行程控制位移可達 150 mm，其詳細規格如下：

(a)最大承載力量: 500 mN

(b)力量解析度: 50 nN

(c)最大致動器之位移:  $\pm 1$  mm

(d)位移解析度:  $<0.1$  nm

電腦控制系統則有動態量測模組(CDA, Continuous Dynamic Analysis)與資料擷取單元等所組成，用以執行試驗之進行與相關數據之記錄。此微力系統功能在於量測材料之楊氏模數，該量測系統為根據紀錄拉伸過程之施力與位移資料，以獲得材料之楊氏模數，而針對所有試片擬靜態拉伸強度測試所採用之應變率為  $0.01 \text{ sec}^{-1}$  並採用不同頻率進行動態機械性質之量測。

而試片斷面觀察則採用微拉伸試驗機台為 Instron 公司之微拉伸試驗機(Micro tensile tester)，機型為 8848，如圖 4.3 所示。其主要機台架構，組成包含 Fasttrack 8800 控制系統、載重支撐架(Load frame)、荷重元(Load cell)、夾具(Grip/fixture)與致動器。支撐載架具有高剛性勁度，不易產生變形可確保試片在測試時不會因系統變形而造成實驗誤差，荷重元可將力量轉換成電路訊號以供控制系統量測和顯示。配合試片的需要可做夾具設計之變更，上夾具端可隨致動器移動，而下夾具端則固定不動，且荷重元位於其下方。擬靜態高分子奈米薄膜複合材料拉伸測試為透過 1 公斤荷重元與設定同奈米拉伸測試系統之夾頭拉伸速率( $0.1 \text{ sec}^{-1}$ )。讀值為  $0.1 \mu\text{m}$  之量測顯微鏡(Olympus STM6)用來量測試片的尺寸。每種試片至少測試五根，並藉由掃描式電子顯微鏡觀察試片破壞之情況。最後，利用一高電阻計 SME-8310 (TOA DKK)量測奈米碳管高分子複合薄膜電阻率( $R_v$ )。



## 4.2 奈米拉伸試驗機不確定度評估

奈米拉伸測試系統可用來量測材料之機械性質，如量測拉力、壓力、附著力、三四點彎矩測試與動態機械性質等。其組成包含控制系統、高剛性支撐架與移動夾頭等部份，並透過奈米機械致動傳感器取代傳統拉伸機台使用之荷重元，以提高量測之精準度。為了瞭解機台能力，參考 ISO GUN[101]的校正方式來計算系統之不確定度。本章節將描述該設備之力量與位移的相對擴充不確定度。可追溯至國際公斤原級原器(IPK, International Prototype Kilogram)的標準法碼用來進行力量校正；而利用自行架設光學干涉系統校正夾頭的位移。

### 4.2.1 力量校正

奈米拉伸試驗系統具有一獨立的載重系統，透過可追溯至國際公斤原級原器標準法碼置於奈米機械製動傳感器平台上進行校正，如圖4.4所示，並利用量測系統的讀值與標準法碼相互比對。使用靜力平衡公式，如下式所示，

$$F = mg - B \quad (4.1)$$

其中  $F$  為平衡力量， $m$  為標準法碼之質量， $g$  為重力加速度與  $B$  代表空氣之浮力

由上公式可知在不同溫度與壓力下需考慮重力與浮力之影響。由於儀器的零點線性漂移(Zero linear drift of the instrument)，而 ABA 的重量循環量測模式設計用來校正系統之力量。所利用範圍從 1-20 克  $E_2$  等級的標準法碼符合國際度量衡組織(OIML, International Organization of Legal Metrology)R111 之規範。此法碼被作為工作件並可追溯至 SI 單位，如圖 4.5 所示。可知在力量範圍 10-200 mN 間，其結合的標準不確定度如表 B.1 所示。擴充的力量相對不確定度為

0.207 mN，在 95%信心的水準下。

#### 4.2.2 位移校正

奈米拉伸系統的位移校正為利用一自行架設之光學干涉儀，干涉儀的雷射光源為波長633 nm，雙頻光束由兩相互正交極化所構成。外差干涉儀的解析度為10 nm。圖4.6為校正架設圖，設計的光學路徑則如圖4.7所示。校正步驟為透過逐步移動奈米拉伸系統夾頭位移，並同時記錄系統感測器位移與外在干涉儀所量測之值。接著系統測長不確定度可由兩組之數據比對計算，獲得位移行程範圍0至88 mm間，其測長相對擴充不確定度為 $1.4 \times 10^{-5}$  m，在信心水準95%下。最後，亦可利用經力量與位移校正奈米拉伸測試系統評估高分子薄膜材料之楊氏模數值及其不確定度，相關詳細計算可參考附錄B。

#### 4.3 聚二甲基矽氧烷與奈米碳管

聚二甲基矽氧烷為以矽-氧鍵結合之矽基底聚二甲基矽氧烷彈性體，近年被大量使用於奈米壓印技術(Nano-imprinting)上，因其成本比傳統之矽晶圓低，且有較佳成形能力，其特性包含無溶劑揮發、無毒與生物相容性，工作溫度範圍為-55至200°C、而玻璃轉換溫度大約為-123°C等優點。因為高分子材料，故本身材質並不具導電性。利用製作聚二甲基矽氧烷懸臂樑，在主劑與硬化劑比例為10:1時，其楊氏模數為0.75 MPa，並發現其楊氏模數隨硬化劑比例升高而提高；當主劑與硬化劑比例為5:1時，較10:1時其楊氏模數高出約15.73 % [76]。此外，已有利用聚二甲基矽氧烷所製作出之微幫浦與閥門[77,78]、微鏡片與光柵[79,80]及微流道[81,82]等元件。

而自1991年奈米碳管被發現後[83]，由於其具高比強度、勁度與極佳的導電與熱傳導等特性，吸引大量學者投入其基本性質之研究，

其中Salvetat等人[84]利用穿隧式電子顯微鏡(TEM)，量測出單壁奈米碳管(SWCNTs)之楊氏模數為1 TPa；Poncharal[85]等人則實驗發現當多壁奈米碳管(MWCNTs)之直徑由8 nm變化至40 nm時，其楊氏模數由1 TPa下降為0.1 TPa。Lourie[86]等人利用微拉曼光普儀(Micro-Raman spectroscopy)，發現在絕對溫度-122K時，單壁奈米碳管與多壁奈米碳管之楊氏模數分別為3.58 TPa與2.24 TPa；而Xie[87]等人藉由使用化學蒸鍍沉積方式發現碳管的平均楊氏模數與拉伸強度分別為0.45 TPa與3.6 GPa。由各方實驗結果顯示，奈米碳管具有非常強韌之機械性質。且因其單位重量之表面積大，故於高分子基材中無需添加大量的含量(<10 wt.%)，就可提升其機械性質。而高分子材料常因其機械強度較微弱為原因，或欲使其具有與原本性質不相同之特性為原因下，進而添加奈米物質，而這些奈米等級之形貌包括球形，如常見二氧化矽與二氧化鈦(Titania)；纖維狀，則為黏土纖維(Clay fibers)、多壁奈米碳管與單壁奈米碳管等。Allaoui等人[88]於環氧樹脂中添加1wt.%含量之多壁奈米碳管，其楊氏模數與降服強度各提升100%與200%，此種對高分子基材之機械強度補強現象，也出現於將多壁奈米碳管添加於酚醛樹脂 [89]與聚苯乙烯(Polystyrene)[90]中，Lopez等人[91]於天然橡膠中加入多壁奈米碳管，並以動態機械測試(DMA, Dynamic Mechanical Analysis)方式，量測多壁奈米碳管對機械性質之影響。Froley等人[92]則添加單壁奈米碳管至矽膠內(Silicone rubber)，並以拉伸試驗方式，觀察出矽膠楊氏模數，隨單壁奈米碳管含量增加而上升，大約每添加1wt.%時，提升200%之楊氏模數。Sandler[93]等人發現藉由添加少量的奈米碳管(0.1 vol. %)混合高分子之複合材料能夠做為抗靜電材料之應用。而Woo等人[94]，則使用非等向性之方式製作出單壁奈米碳管與聚二甲基矽氧烷複合薄膜，該薄

膜在遇有氨氣環境下，其電導性將大幅度上升，並成功製作出氨氣感測器。Paul [95]等人則研究聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜在應力狀態下之機械行為。以上研究之目的大多為探討利用具質輕、高比強度與勁度之奈米碳管作為高分子基材的複合薄膜材料補強材。而影響基材補強效果的兩大重要因素為，奈米碳管於基材中之分散性與奈米碳管與基材間介面強度，而其中以奈米碳管於基材中之分散性最為挑戰難題，原因乃至碳管與碳管間之凡的瓦力(Vander waals intereaction)易造成單獨奈米碳管糾結在一起，而形成團聚(Agglomerations)。為預測纖維補強材對基材楊氏模數之提升現象，Guth模型[96]可表為：

$$E_1 = E_0(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \quad (4.2)$$

而 Halpin-Tsai 模型[97]則為：

$$E_1 = E_0 \frac{(1 + 2f\phi)}{(1 - \phi)} \quad (4.3)$$

式 4.1 與 4.2 中  $E_1$  為補強後材料楊氏模數， $E_0$  為原材料楊氏模數， $f$  則為纖維之長徑比， $\phi$  代表纖維重量百分比。

Bokobza[98]等人，將多壁奈米碳管添加入苯乙烯丁二烯橡膠中，而後以拉伸試驗方式，量測多壁奈米碳管對苯乙烯丁二烯橡膠之楊氏模數提升，並將實驗結果與理論進行比較，其結果顯示當式 4.1 與 4.2 的碳管長徑比值( $f$ , Aspect ratio)調整至小於實驗條件時，預測結果和實驗值較為吻合。其原因為多壁奈米碳管於基材中之分散性不佳，使得長徑比變大造成較嚴重之團聚現象，將產生應力集中與材料強度降低等情形。



#### 4.4 聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜試片製作

聚二甲基矽氧烷(PDMS, Sylgard 184, Dow Corning)由主劑(Base elastomer agent)與硬化劑(Curing agent)所組成，為混合奈米複合材料故於高分子聚二甲基矽氧烷中添加奈米碳管。本研究中所採用之多壁奈米碳管則為具有外在直徑小於10 nm與長度範圍在1~2  $\mu\text{m}$ 之短碳管，其純度超過95%。試片製程步驟：第一步先將硬化劑與奈米碳管及分散劑(Triton X-100)混合，三種混合物藉由電磁攪拌(Magnetic stirring)分散1小時與超音波振盪1小時半，如圖4.8(a)所示。第二步，再將主劑與硬化劑混合物以10:1比例混合，並攪拌1.5小時，並將之放入真空腔內進行氣泡之移除如圖4.8(b)所示，共計三次每次各十分鐘。接著透過一鑄模來定義試片厚度，用來控制薄膜厚度在200  $\mu\text{m}$ 。並透過剪力施加刮除鑄模上之多餘材料並將之置入一穩定溫度下之真空系統進行熱壓成型(Thermoforming)。硬化參數分為溫度150°C 15分鐘與100°C 10分鐘，參數為依據文獻[99]。最後，試片裁切成寬5 mm與2 mm兩種。並訂出標準長度(Gauge length)分別為10 mm與20 mm。純聚二甲基矽氧烷與奈米碳管複合材料共計四種試片，各為不含碳管之高分子薄膜(Pure PDMS)、含奈米碳管重量百分比為1.0 wt.%、2.0 wt.%與4.0 wt.%之奈米複合材料高分子薄膜如圖4.9所示。並觀察到試片的透明度將隨碳管含量增加而減少。

#### 4.5 奈米拉伸測試結果與討論

為瞭解利用拉伸測試系統量測高分子複合薄膜材料之機械性質，先利用微拉伸測試進行參數差異之研究與試片破壞斷面之觀察；最後，則是利用奈米拉伸測試系統計算奈米碳管高分子複合薄膜之楊氏模數，並與奈米壓痕測試之結果進行比較。如圖 4.10 顯示製程參數溫度在 100°C 時，奈米碳管與聚二甲基矽氧烷(MWCNTs/PDMS)

複合薄膜應力與應變曲線。聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜試片於受拉伸力量作用時明顯產生頸縮現象(Necking behavior)，如圖 4.11 所示。在相同應力狀態下時，純高分子薄膜應變遠大於聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合薄膜，顯示出具較高重量百分比之奈米碳管複合薄膜材料機械性質較純聚二甲基矽氧烷脆。由表 4.1 比較發現奈米碳管重量百分比為 4.0 wt.% 楊氏模數較純聚二甲基矽氧烷薄膜高出約 29%。並觀察到奈米碳管高分子複合薄膜其材料強度隨奈米碳管含量增加而提高。而硬化參數為 15 分鐘 150°C 複合薄膜應力與應變曲線如圖 4.12 所示，而複合薄膜經試驗在不同應變下之應力值則對應如表 4.2 中。顯示出聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合薄膜楊氏模數與強度亦隨碳管含量增加而提升。在比較兩種不同參數下，四種不同試片的機械性質，在參數硬化溫度 150°C 時如圖 4.13，發現聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合薄膜楊氏模數有較佳的機械特性。聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合薄膜量測獲得之電阻值如圖 4.14 所示。發現在添加約重量百分比為 2.0 wt.% 奈米碳管後，純高分子聚二甲基矽氧烷電阻抗將減少約二個階層(Order)。更進一步利用奈米壓印技術製作聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合材料之微結構如圖 4.15 所示，相關研究資料可參考文獻[102]。

#### 4.5.1 奈米拉伸量測結果

利用前述之微拉伸試驗機評估不同溫度條件參數下之複合薄膜機械性質，發現複合薄膜楊氏模數與強度隨碳管含量增加而提高。添加適當的奈米碳管至高分子基材中除能提高材料機械性質外，亦能有效增加高分子薄膜之導電性。為求得準確之高分子薄膜楊氏模數值，利用經校正之奈米拉伸系統計算 150°C 參數時之複合薄膜楊氏模數值，同時亦透過奈米拉伸測試系統量測薄膜的動態機械特性。



### (i) 擬靜態拉伸測試結果

每種不同試片至少進行五根之軸向拉伸測試，選取應變範圍在0至0.05 mm/mm間純聚二甲基矽氧烷實驗結果，計算獲得平均的楊氏模數為 $1.65 \pm 0.09$  MPa。如圖4.16比較四種不同試片，觀察到在添加適量的奈米碳管後，高分子複合薄膜的機械性質有明顯之提升。並在相同應變下，含奈米碳管較高重量百分比的高分子複材有較佳的材料強度。奈米碳管含量重量百分比分別為1.0 wt.%、2.0 wt.%與4.0 wt.%其平均的楊氏模數各是 $1.71 \pm 0.02$  MPa、 $1.91 \pm 0.34$  MPa 與 $2.34 \pm 0.22$  MPa。當奈米碳管重量百分比增加時，有效改善了聚二甲基矽氧烷/奈米碳管奈米複合薄膜之楊氏模數。藉由電子顯微鏡觀察破壞複合材料薄膜的破壞斷面形貌，比較四種不同試片的破壞斷面，純聚二甲基矽氧烷斷面顯得平滑如圖4.17所示。從圖4.18在奈米碳管重量百分比為1.0 wt.%的破壞斷面上發現具有缺陷的起源是來自於奈米碳管的團聚效應(Agglomeration)。而含量2.0 wt.%的奈米複合薄膜其破壞斷面明顯較純聚二甲基矽氧烷破壞斷面來的粗糙，且斷面上有少量因碳管團聚部份於拉伸試驗時被拉出所造成之孔洞與碳管團聚等缺陷，如圖4.19所示。從圖4.20當碳管含量達到4.0 wt.%時，破壞斷面上可容易觀察到單一的多壁奈米碳管附著於高分子基材中。雖然，孔洞與碳管團聚隨著碳管含量提高而增多。但從圖4.21明顯觀察到增加的奈米碳管與基材間良好連結有助於提高純聚二甲基矽氧烷高分子的楊氏模數機械性質。

### (ii) 動態量測結果

純聚二甲基矽氧烷薄膜試片利用固定力量振幅為4.5 mN與夾持力量1000  $\mu$ N在設定不同頻率下進行拉伸測試試驗。本研究動態測試試驗設定在拉伸率為 $0.01 \text{ sec}^{-1}$ 與三種不同頻率，分別為10, 20與40 Hz

下進行。圖4.22分別顯示純聚二甲基矽氧烷儲存模數、損耗模數與損耗正切之實驗結果。如圖4.22 (a)顯示，明顯觀察到薄膜材料的儲存模數隨頻率增加而提高，而損耗模數並無明顯之改變。另外，純高分子薄膜損耗正切在高頻時有較低之傾向，如圖4.22 (b)所示。由於試驗為測試在連續動態頻率擾動的分析狀態下，圖中頻率10 Hz在應變約1%附近之峰值，為系統受環境影響所引起之雜訊。比較四種試片在測試頻率為40 Hz時之狀況，由圖中4.23 (a)可看出聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜儲存模數隨奈米碳管含量增加而提高。而從圖4.23 (b)中則發現當考慮損耗模數之誤差值時，純高分子與奈米複合薄膜間之損耗正切的變化差異不大。代表當純聚二甲基矽氧烷高分子基材在添加奈米碳管後，對於其高分子薄膜黏彈性(Viscoelastic behavior)行為並無明顯之改變[104]。

#### 4.5.2 奈米壓痕量測結果

聚二甲基矽氧烷/奈米高分子複合薄膜試片之奈米壓痕試驗採用位移控制，對大壓痕深度為1  $\mu\text{m}$ 。純聚二甲基矽氧烷高分子薄膜之實驗結果如圖4.24與表4.3所示。從圖4.24可明顯觀察到奈米碳管複合薄膜的實驗卸載曲線斜率高於純聚二甲基矽氧烷薄膜材料。高分子基材在添加含量重量百分比為4.0 wt.%的奈米碳管後，奈米複合薄膜的減縮模數與硬度值皆較原基材提高不少。純高分子薄膜與重量百分比4.0 wt.%奈米碳管複材兩者的平均減縮模數各為6.34 MPa與8.71 MPa，當假設高分子薄膜浦松比為0.42時，經計算後所獲得薄膜材料之楊氏模數分別為5.22 MPa與7.17 MPa。而量測獲得兩者間硬度值則各為2.00 MPa與2.78 MPa，在添加重量百分比4.0 wt.%奈米碳管後，高分子薄膜硬度增加約為28.06%。

經比較奈米拉伸與奈米壓痕試驗之結果，奈米壓痕獲得之高分子

與複合薄膜楊氏模數值遠較奈米拉伸測試之結果來得高，兩者量測之楊氏模數值約有三倍之差距。從文獻[103]得知，進行壓痕試驗時由於薄膜外翻與基材效應等現象，藉由使用 Oliver-Pharr 方法計算出之楊氏模數有高估情形，本研究亦有類似之結果。另一原因則為在奈米壓痕量測高分子薄膜中為固定壓痕深度，加上薄膜較軟柔度較大，系統在量測判斷上忽略部分初始深度，如圖 4.24 所示。導致低估壓痕深度而高估減縮模數，即高估薄膜之楊氏模數。另外，由於高分子薄膜為浦松比較大之薄膜材料，試片承受拉力時容易發生頸縮現象如圖 4.11 所示。因此，在薄膜受力上為低估真實應力，即低估楊氏模數值。故利用工程應力與應變計算高分子薄膜楊氏模數會有低估之情形。然而，經比較高分子與添加重量百分比 4.0 wt.% 奈米複合薄膜發現奈米拉伸與奈米壓痕兩方法之楊氏模數提高量近似，分別為 29.49% 與 27.21%，兩者差異不大。



#### 4.6 總結

由於部份薄膜材料為透明不具光線反射性，不適合利用鼓膜測量測薄膜機械性質。因此，本章節透過合成高分子聚二甲基矽氧烷及其與奈米碳管之複合薄膜，利用經校正之奈米拉伸測試系統量測高分子薄膜靜態與動態機械特性，並與奈米壓痕量測之結果進行比較。藉由評估具高解析度力量與位移之奈米拉伸測試系統，可合理由工程應力與應變來計算薄膜之楊氏模數與其不確定度。在與奈米壓痕量測結果之比較上，雖然利用兩系統所量測之聚二甲基矽氧烷高分子薄膜之楊氏模數值有較大之差距，但在量測添加奈米碳管後之奈米複合薄膜楊氏模數值，兩系統所獲得之楊氏模數增量卻有近似之結果。

表4.1複合薄膜製程溫度100°C 之楊氏模數與不同應變下應力值

MWNT Contents (wt%)	Elastic modulus (MPa)	Stress at 20% strain (MPa)	Stress at 40% strain (MPa)	Stress at 60% strain (MPa)
0	1.05	0.30	0.47	0.72
1	1.17	0.36	0.58	0.90
2	1.10	0.33	0.53	0.80
4	1.35	0.38	0.60	0.96

表 4.2 複合薄膜製程溫度 150°C 之楊氏模數與不同應變下應力值

MWNT Contents (wt%)	Elastic modulus (MPa)	Stress at 20% strain (MPa)	Stress at 40% strain (MPa)	Stress at 60% strain (MPa)
0	1.32	0.35	0.60	0.90
1	1.41	0.36	0.63	0.99
2	1.43	0.39	0.66	1.11
4	1.54	0.41	0.72	1.20



表4.3聚二甲基矽氧烷與4.0 wt.%碳管奈米複合薄膜減縮模數與硬度值

SPECIMENS	Reduced modulus $E_r$ (MPa) (PDMS)	Hardness H (MPa) (PDMS)	Reduced modulus $E_r$ (MPa) (PDMS/CNTs)	Hardness H (MPa) (PDMS/CNTs)
Test-1	7.883	1.539	8.360	2.834
Test-2	6.709	2.110	8.677	2.736
Test-3	6.155	2.051	8.722	2.996
Test-4	6.428	2.929	8.829	2.617
Test-5	5.691	1.775	9.124	2.832
Test-6	5.868	1.911	8.508	2.680
Test-7	6.240	1.650	9.045	2.525
Test-8	5.784	1.855	8.755	2.844
Test-9	6.319	2.170	8.373	2.937
AVERAGE	6.34	2.00	8.71	2.78
STDEV	0.66	0.41	0.27	0.15





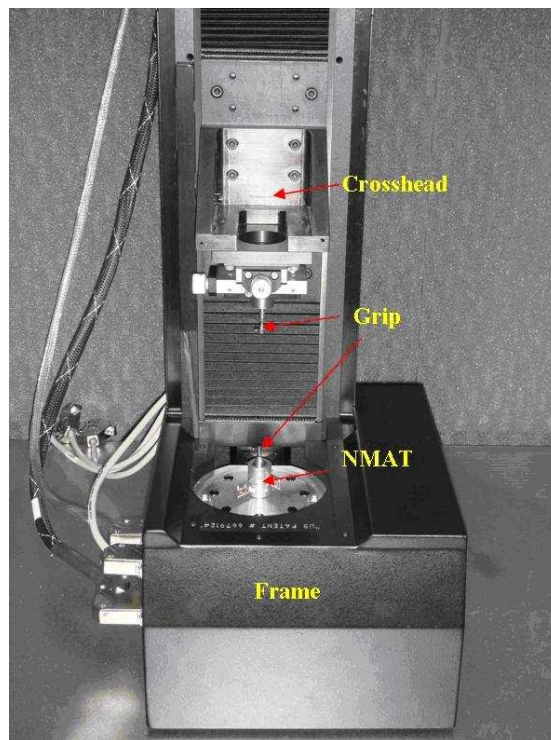


圖 4.1 奈米拉伸量測系統

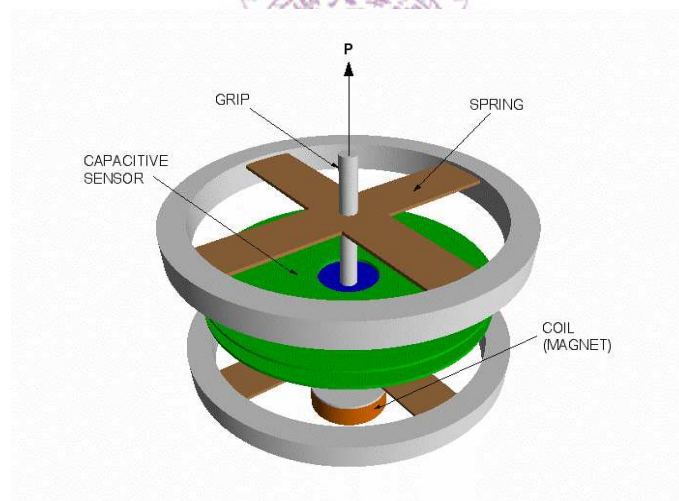


圖 4.2 奈米機械致動傳感器[100]



圖 4.3 Instron 8848 微拉伸測試機

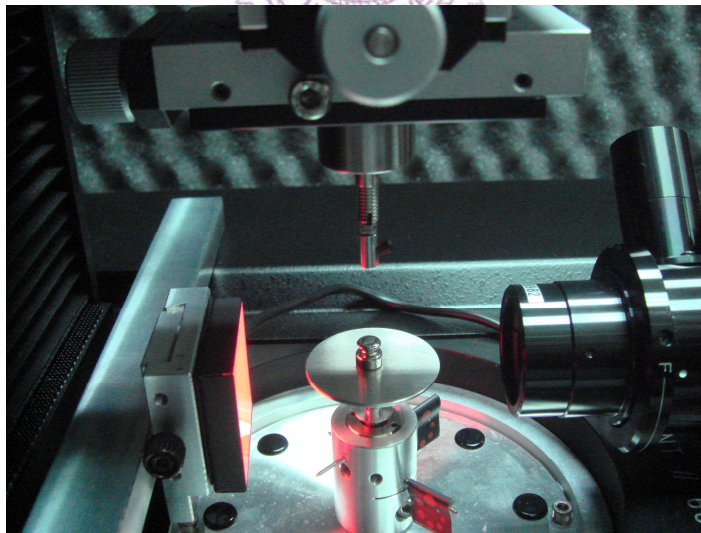


圖 4.4 奈米拉伸系統力量校正示意圖

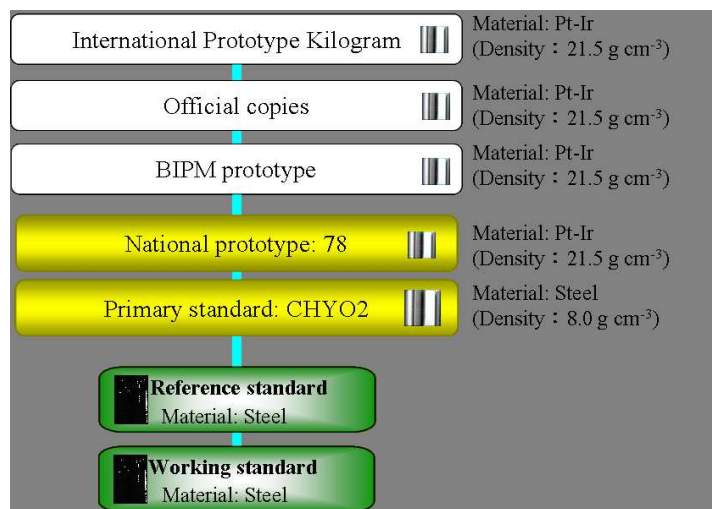
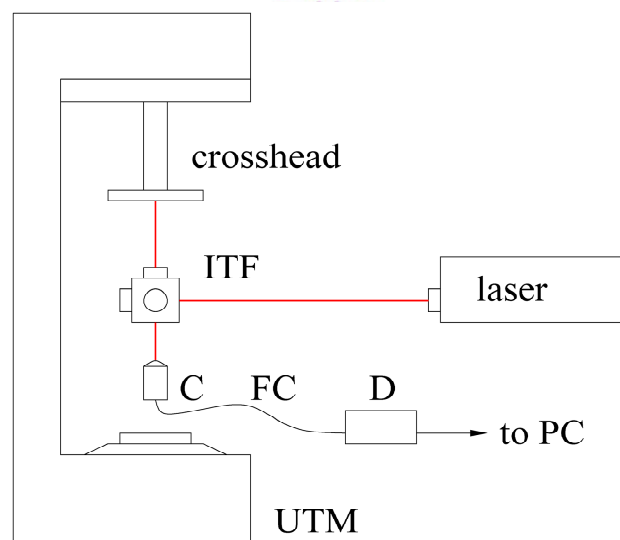


圖 4.5 質量法碼追溯圖



ITF: Heterodyne interferometer.

C: Collimator.

FC: Fiber cable.

D: Photo-receiver.

圖 4.6 奈米拉伸位移校正架設圖

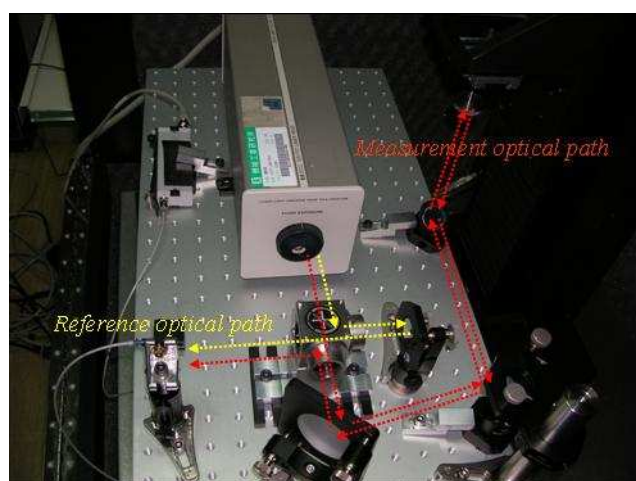


圖 4.7 位移校正干涉儀路徑圖

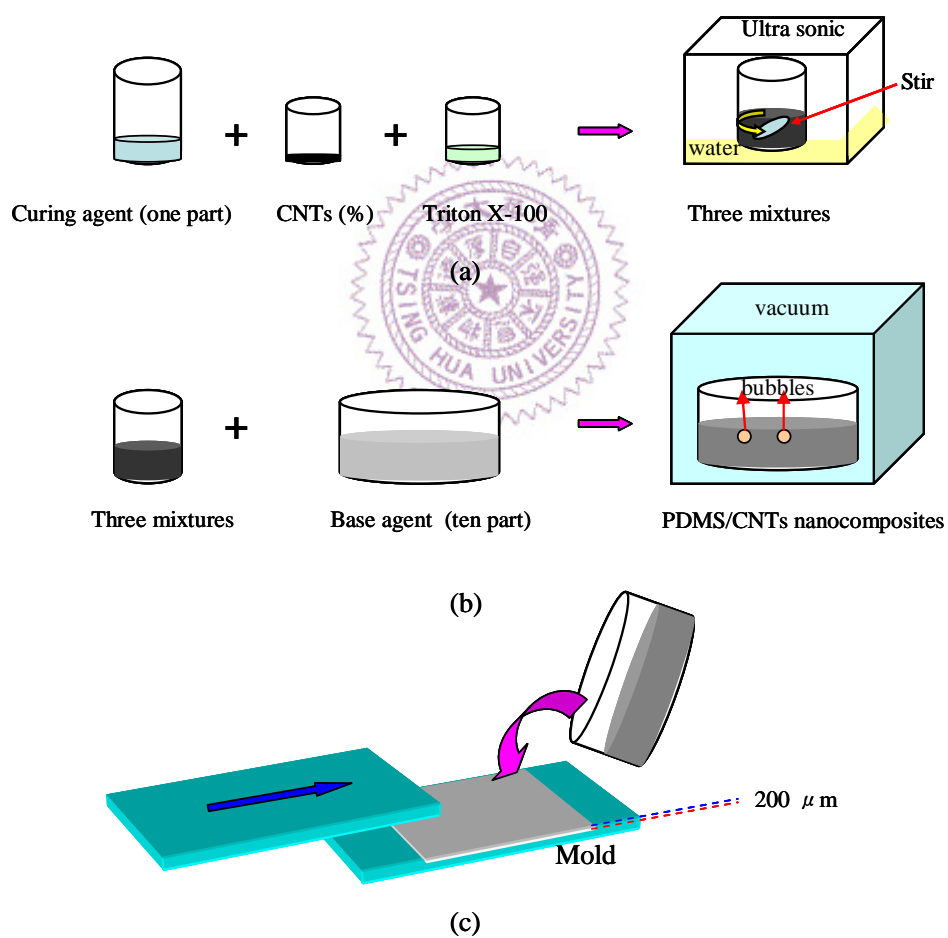


圖 4.8 奈米碳管高分子複合薄膜製程

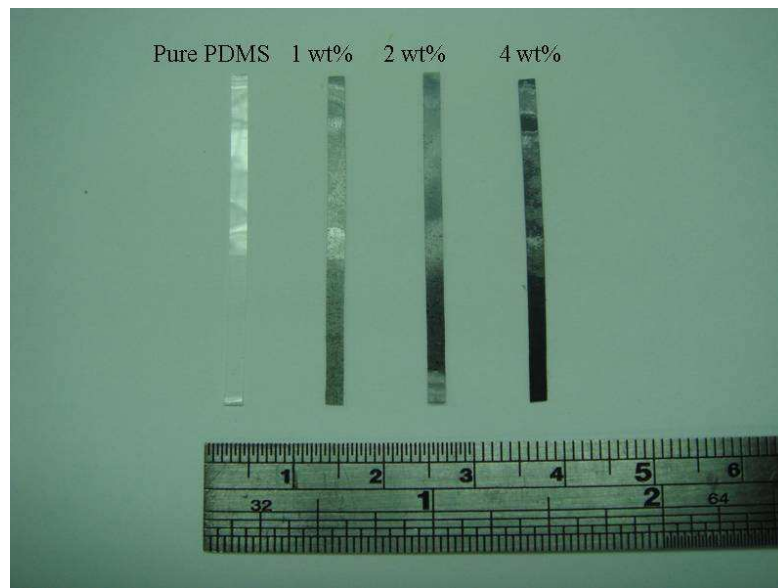


圖 4.9 聚二甲基矽氧烷/奈米碳管複合薄膜試片

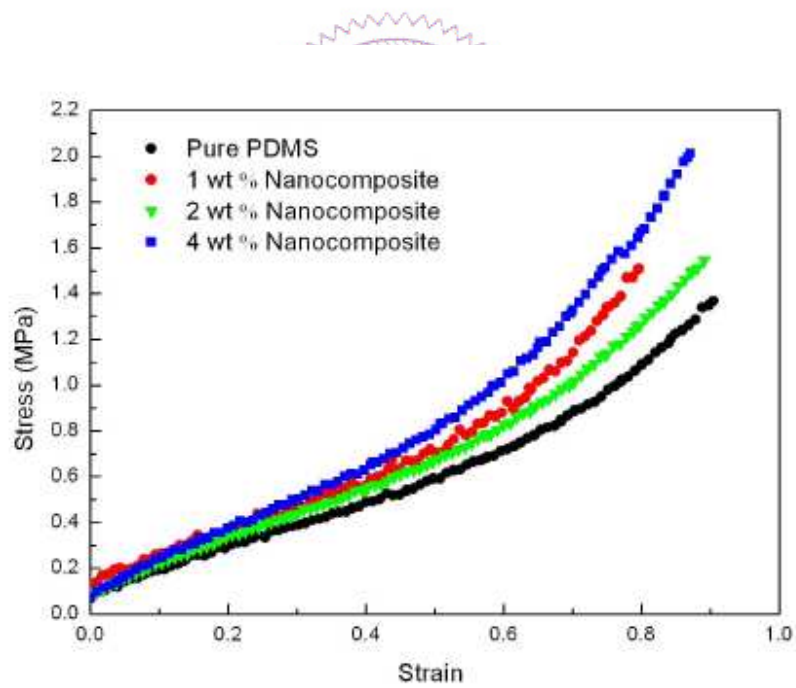


圖 4.10 奈米複合薄膜在溫度 100°C 製程參數之應力-應變曲線圖



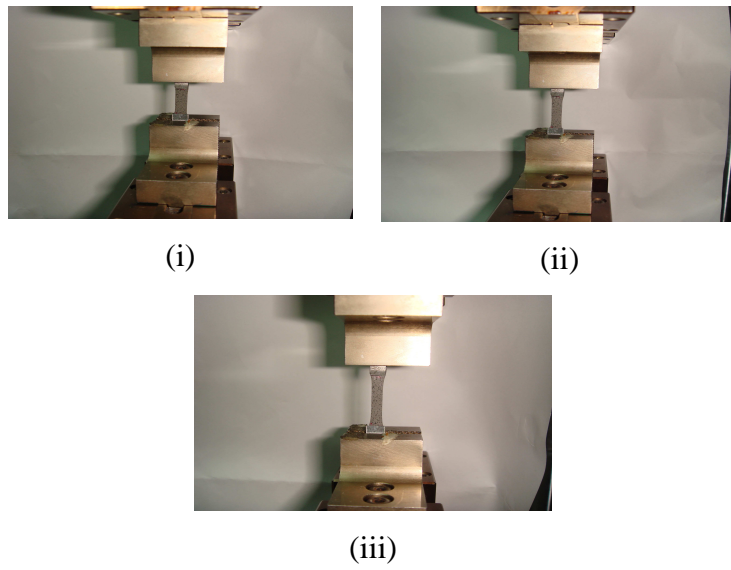


圖 4.11 奈米複合薄膜試片拉伸試驗頸縮現象

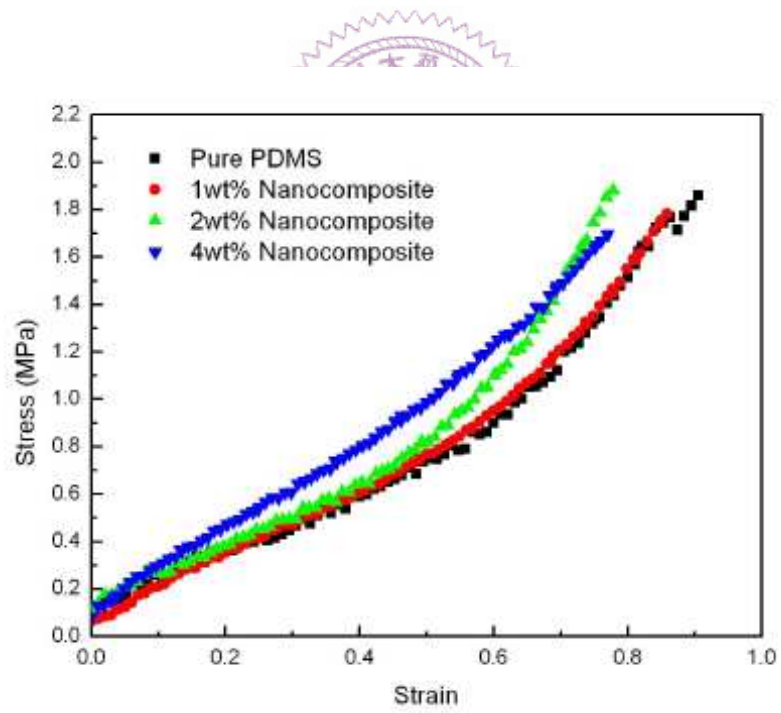


圖 4.12 奈米複合薄膜在溫度 150°C 製程參數之應力-應變曲線圖

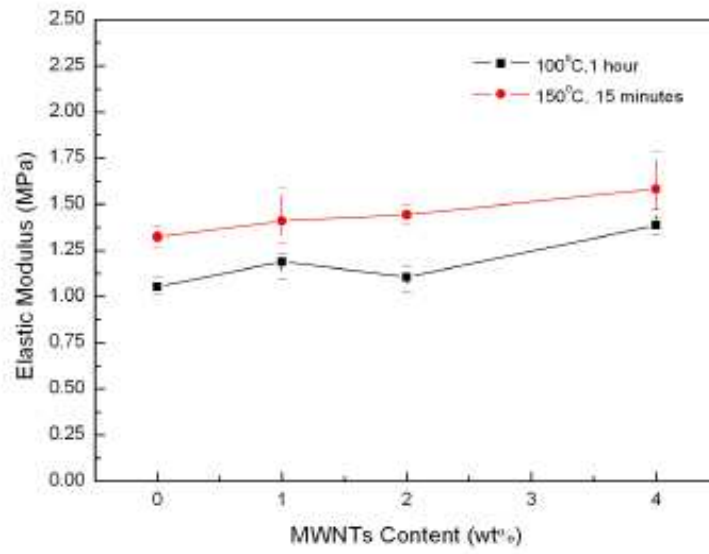


圖 4.13 比較不同碳管含量在兩溫度參數下之楊氏模數值

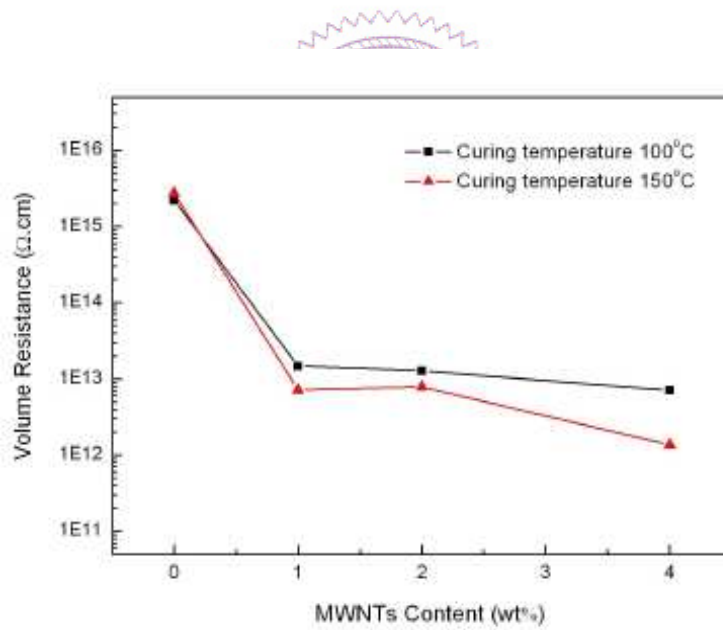


圖 4.14 比較不同碳管含量在兩溫度參數下之體積電阻值

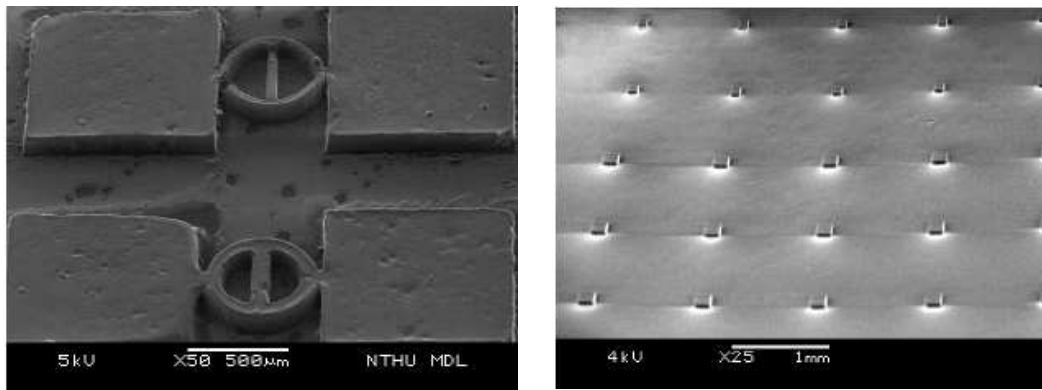


圖 4.15 奈米壓印之奈米複合薄膜微結構

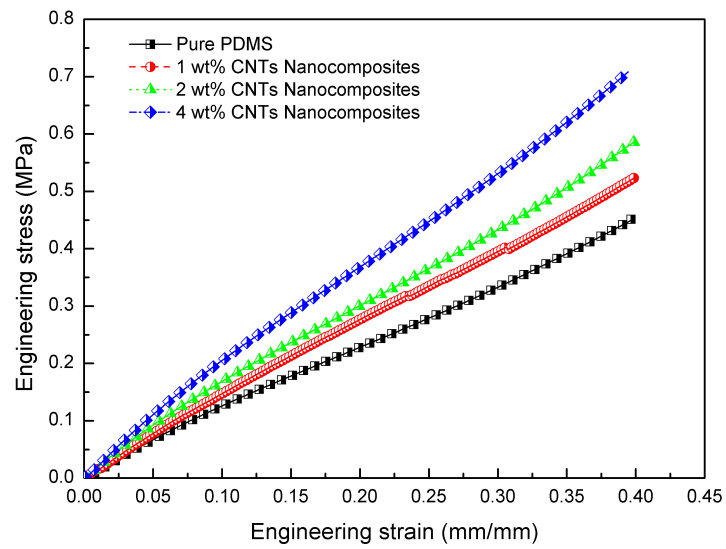


圖 4.16 聚二甲基矽氧烷與奈米複合材料薄膜應力-應變曲線圖

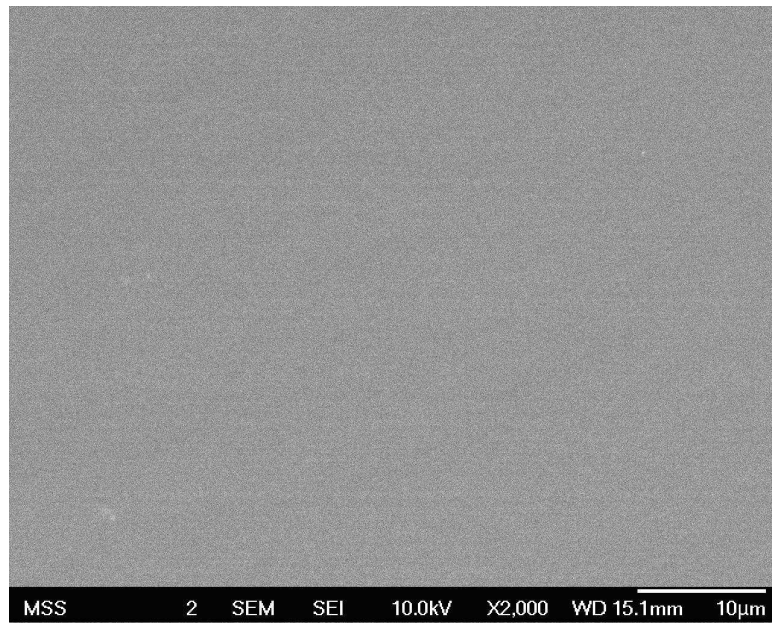


圖 4.17 聚二甲基矽氧烷之拉伸試驗破壞斷面

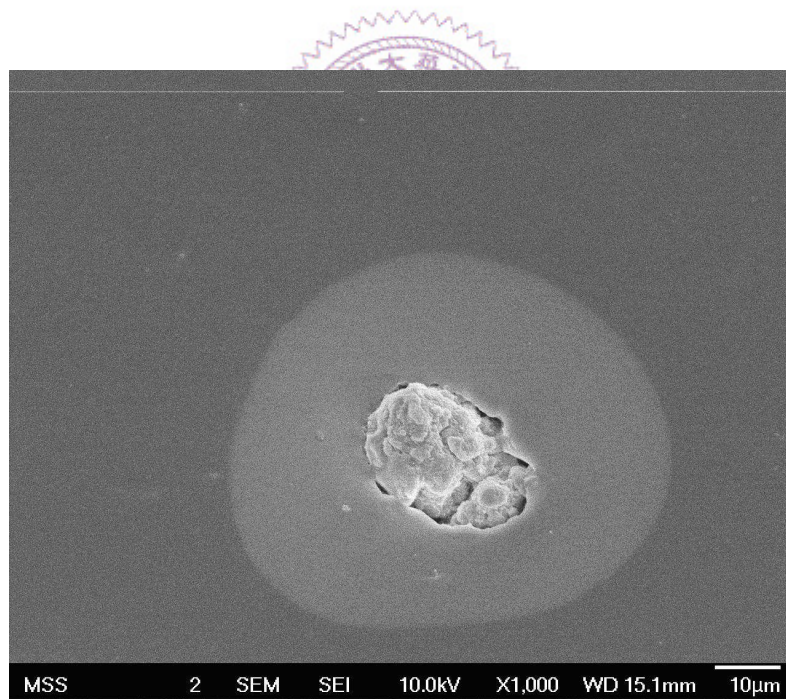


圖 4.18 奈米碳管為 1.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面



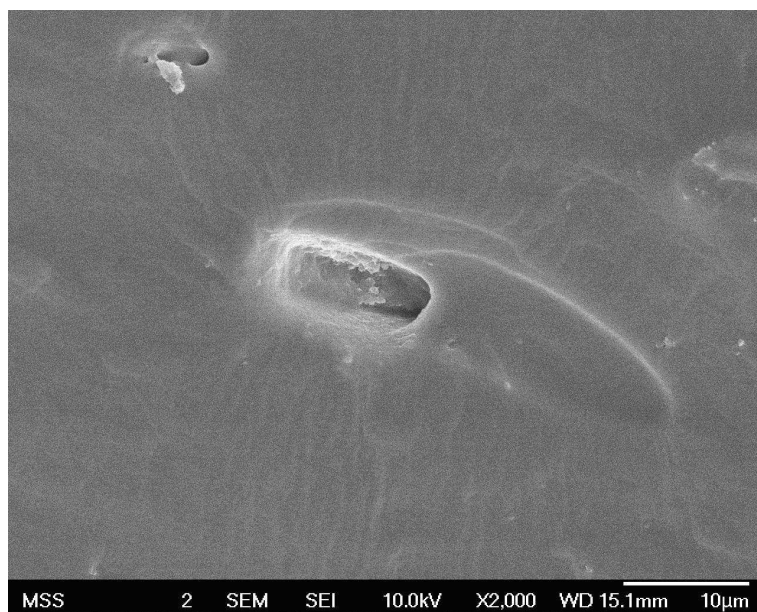


圖 4.19 奈米碳管為 2.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面

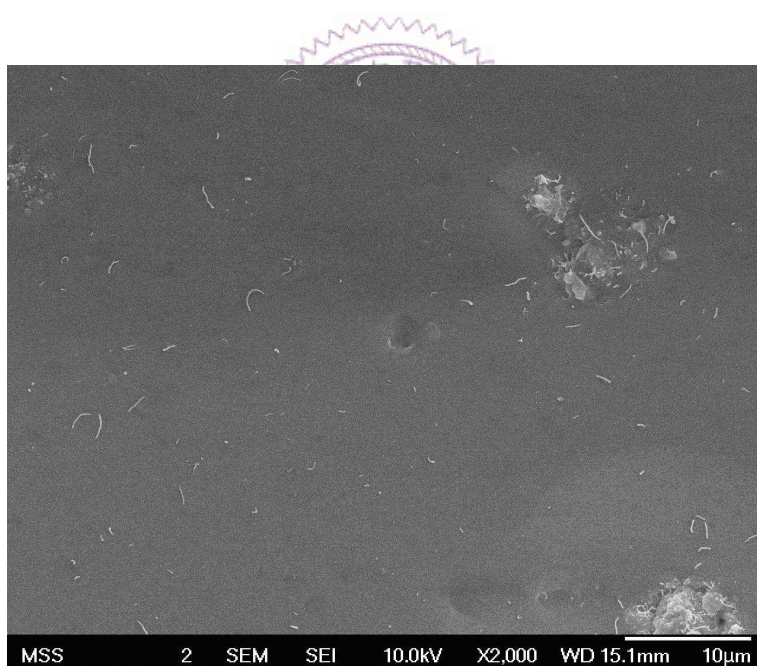


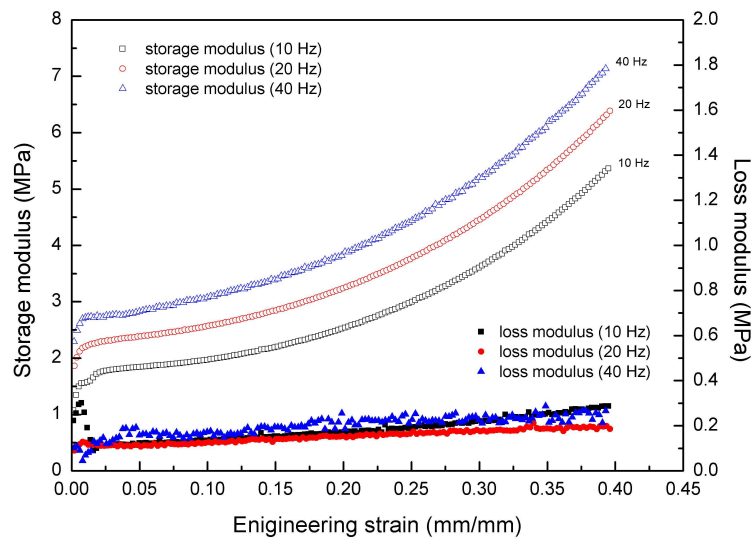
圖 4.20 奈米碳管為 4.0 wt.% 之奈米複合薄膜拉伸破壞斷面



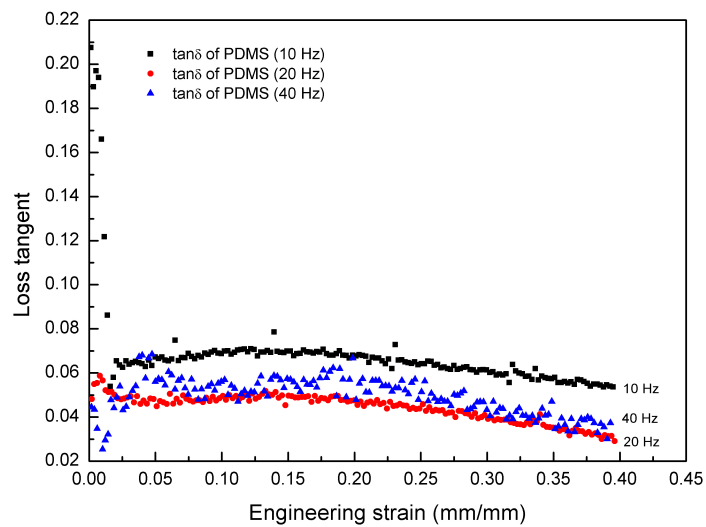


圖 4.21 奈米碳管與高分子基材連結之電子顯微鏡示意圖





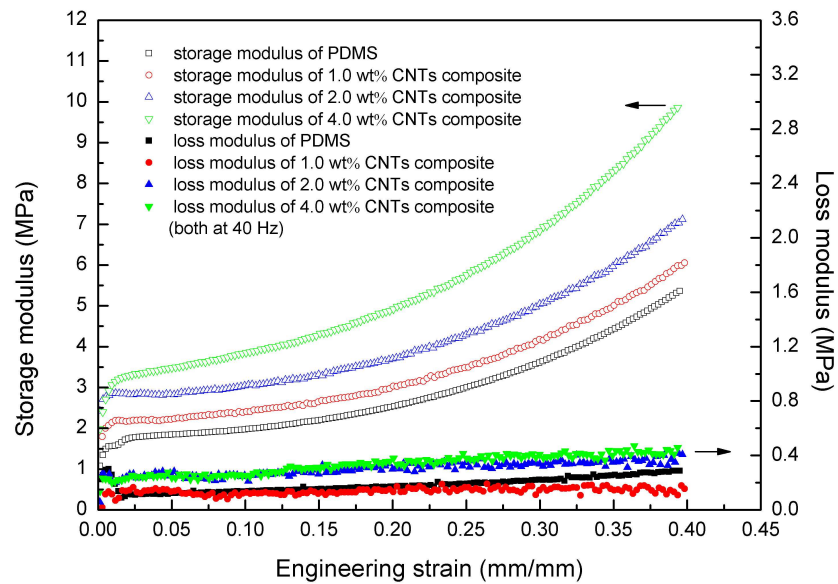
(a)



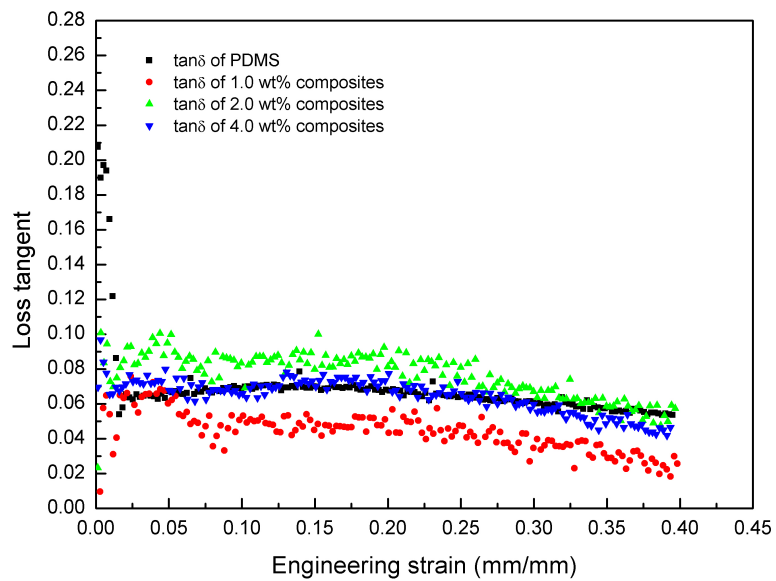
(b)

圖 4.22 聚二甲基矽氧烷薄膜試片在不同頻率下之(a)儲存與損耗模數

(b)損耗正切



(a)



(b)

圖 4.23 聚二甲基矽氧烷與含碳管不同重量百分比複合薄膜在 40 Hz 頻率下之

(a)儲存與損耗模數值(b)損耗正切

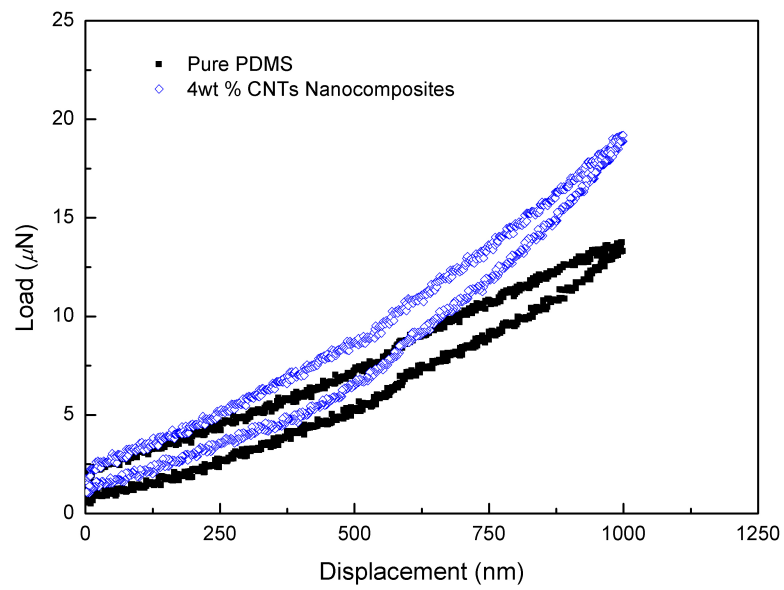


圖 4.24 聚二甲基矽氧烷與重量百分比 4.0 wt.% 奈米碳管之

奈米壓痕載重卸載曲線



## 第五章、結論與未來研究方向

本研究自行架設鼓膜量測系統，配合一套乾蝕刻製程技術製作圓形懸浮之薄膜結構，可成功量測金屬薄膜楊氏模數與氮化矽薄膜之殘留應力。與奈米壓痕試驗機來比較，發現在量測金屬薄膜機械性質上，兩量測結果近似。文中亦提出利用鼓膜系統來探討薄膜間附著力之新方法，此法為利用壓力與薄膜變形的關係，來推導雙層薄膜間之介面強度。而透過控制固定或循環壓力，未來可應用於微結構薄膜的潛變與疲勞等特性之探討。

而在利用奈米拉伸與奈米壓痕量測系統中，除透過系統校正之分析找出系統不確定度外，亦分別由實驗結果與理論計算推導出薄膜材料之機械性質與其不確定度。並發現在奈米碳管高分子複合薄膜的量測中，兩系統在量測奈米碳管含量增加之複合薄膜的楊氏模數增量上有近似之結果。由本文中瞭解對於金屬薄膜機械性質於鼓膜測試與奈米壓痕量測系統上皆有近似之結果。另一方面，於量測高分子薄膜機械性質中，奈米壓痕有高估楊氏模數之情形產生，而利用工程應力與應變計算之楊氏模數則是有被低估之情形產生。

### 5.1 結論

本論文主要貢獻為提出自行設計之真空腔鼓膜測試系統，除可用來進行薄膜機械性質量測外，亦可用來進行如測漏等測試。而利用三道乾蝕刻製程製作幾何形狀較優異之圓形薄膜結構，有助於薄膜機械性質之萃取，並做為建構整體性晶片設計之基礎。另外，利用校正奈米拉伸與奈米壓痕之力量與位移瞭解系統之不確定度，藉以提高量測薄膜機械性質之精確性；並對於聚二甲基矽氧烷/奈米碳管高分子複合薄膜之靜態與動態機械性質進行探討分析，有助於元件設計應用上



之參考依據。

## 5.2 未來研究方向

於目前研究中發現對於金屬薄膜試片在鼓膜測試中與奈米壓痕量測之楊氏模數獲得近似之結果。然而，氮化矽薄膜之楊氏模數，藉由鼓膜測試所量得值明顯較奈米壓痕試驗來得低；但高分子薄膜在奈米壓痕量測上之結果卻遠高於微/奈米拉伸試驗所獲得之結果。在三種量測系統上，皆為透過力量與位移之關係導出薄膜材料之機械性質，雖已透過量測系統之校正，減少系統間之差異性。但缺乏整合性比較的試片設計與部份參數的不確定性如薄膜材料之浦松比，為影響量測結果之重要因素。因此，未來研究方向上擬提出整合性的晶片設計概念，於單一晶片上設計奈米拉伸、鼓膜試片、共振頻率與奈米壓痕試片等，對於相同薄膜材料透過各類量測方法交互比對，進而比較量測系統間之差異性與不確定度來源，有助於建立完整薄膜機械性質之量測技術與瞭解薄膜機械性質之完整性。

## 第六章、参考文献

1. R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," Journal of Microelectromechanical System, Vol.1, No.1, March 1992
2. W. N. Findley, J. S. Lai and K. Onaran, "Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials with an introduction to linear viscoelasticity," North-Holland Publishing Company, 1976
3. H. O. Fuch and R. I. Stephens, "Metal fatigue in engineering," John Willy and Sons, New York, 1980
4. W. D. Nix, "Mechanical properties of thin films," Metallurgical Transactions A, Vol.20A, No.11, pp.2217-2245, 1989
5. J. A. Schweitz, "Mechanical characterization of thin films by micromechanical techniques," MRS Bulletin, Vol.17, No.7, pp.34-45, 1992
6. R. P. Vinci and J. J. Vlassak, "Mechanical behavior of thin films," Annual Review of Materials Science, Vol.26, pp.431-462, 1996
7. A. Ilzhofer, H. Schneider and C. Tsakmakies, "Tensile testing device for microstructured specimens," Microsystem Technologies, Vol.4, pp.46-50, 1997
8. T. Yi and C. J. Kim, "Measurement of mechanical properties for MEMS materials," Measurement Science and Technology, Vol.10, pp.706-716, 1999
9. T. Yi, L. Li and C. J. Kim, "Microscale material testing of single crystalline silicon : Process effects on surface morphology and tensile strength," Sensors and Actuators A, Vol.83, pp.172-178, 2000
10. J. W. Beams, "Mechanical properties of thin films of gold and silver," Structure and Properties of Thin Films, (edited by C. A. Neugebauer), Wiley and Sons, New York. pp.183-192, 1959
11. W. M. C. Yang, T. Tsakalakos and J. E. Hilliard, "Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium

- foils,” *Journal of Applied Physics*, Vol.48, Issue.3, pp.876-879, 1977
- 12.M. K. Small and W. D. Nix, “Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films,” *Journal of Materials Research*, Vol.7, pp.1553-1563, 1992
- 13.M. K. Small, B. J. Daniels, B. M. Clemens and W. D. Nix, “The elastic biaxial modulus of Ag-Pd multilayered thin films measured using the bulge test,” *Journal of Materials Research*, Vol.9, pp.25-30, 1994
- 14.A. Karimi, O. R. Shojaei, T. Kruml and J. L. Martin, “Characterisation of TiN thin films using the bulge test,” *Thin Solid Films*, Vol.308-309, pp.334-339, 1997
- 15.K. E. Peterson and C. R. Guarnieri, “Young’s modulus measurement of thin films using micromechanics,” *Journal of Applied Physics*, Vol.50, pp.6761-6766, 1979
16. L. M. Zhang, D. Uttamchandani and B. Culshaw, “Measurement of mechanical properties of silicon microresonators,” *Sensors and Actuators A*, Vol.29, pp.79-84, 1991
17. L. Kiesewetter, J. M. Zhang, D. Houdeau and A. Stecknborn, “Determining of Young’s moduli of micromechanical thin films using the resonance method,” *Sensors and Actuators A*, Vol.35, pp.153-159, 1992
- 18.D. Herman, M. Gaitan and D. DeVoe, “MEMS test structures for mechanical characterization of VLSI thin films,” *Proceedings of SEM Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics*, Portland Oregon, 4-6 June 2001
- 19.H. C. Tsai and W. Fang, “Determining the Poisson’s ratio of thin film materials using resonant method,” *Sensors and Actuators A*, Vol.103, pp.377-383, 2003
- 20.W. N. Sharpe, Bin Yuan and R. L. Edwards, “A new technique for

- measuring the mechanical properties of thin films,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.6, issue.3, pp.193-199, September 1997
- 21.J. Bagdahn, W. N. Sharpe and O. Jadaan, “Fracture strength of polysilicon at stress concentrations,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.12, pp.302-312, June 2003
  - 22.T. Tsuchiya, O. Tabata, J. Sakata and Y. Taga, “Specimen size effect on tensile strength of surface micromachined polycrystalline silicon thin films,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.7, pp.106-113, March 1998
  - 23.T. Tsuchiya, A. Inoue and J. Sakata, “Tensile testing of insulating thin films; humidity effect on tensile strength of SiO<sub>2</sub> films,” *Sensors and Actuators A*, Vol.82, pp.286-290, 2000
  - 24.N. Barbosa, III, R. R. Keller, D. T. Read, R. H. Geiss and R. P. Vinci, “Comparison of electrical and microtensile evaluations of mechanical properties of an aluminum film,” *Metallurgical and materials transactions A*, Vol.38, No.13, pp. 2160-2167, 2007
  - 25.E. Philofsky, K. Ravi, E. Hall and J. Black, “Surface reconstruction of aluminum metallization a new potential wearout mechanism,” 9<sup>th</sup> Ann. Reliability Physics Symposium, IEEE, New York, NY, pp.120-128, 1971
  - 26.R. R. Keller, R. Monig, C.A. Volkert, E. Arzt, R. Schwaiger and O. Kraft, “Interconnect failure due to cyclic loading,” *American Institute of Physics (AIP) Conference Proceeding*, Melville, NY, Vol.612, pp.119-132, 2002
  - 27.C. Malhaire, M. Ignat, K. Dogheche, S. Brida, C. Josserond and L. Debove, “Realization of thin film specimens for micro tensile tests,” *The 14<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, Lyon, France, pp.623-626, 10-14 June 2007

- 28.M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials Research*, Vol.1, No.4, pp.601-609, 1986
- 29.W. C. Oliver and G. M. Pharr. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, Vol.7, No.6, pp.1564-1583, 1992
- 30.G. M. Pharr, "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation," *Materials Science and Engineering A.*, Vol.253, pp.151-159, 1998
- 31.W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of Materials Research*, Vol.19, No.1, Jan 2004
- 32.G. L. Pearson, W. T. Read Jr and W. L. Feldmann, "Deformation and fracture of small silicon crystals," *Acta Metallurgica*, Vol.5, pp.181-191, 1957
- 33.L. I. Maissel and M. H. Francombe, "An introduction to thin films," Gordon and Breach Science Publishers, New York, pp.199-215, 1973
- 34.S. Johansson, J. A. Schweitz, L. Tenerz and J. Tirén, "Fracture testing of silicon microelements in situ in a scanning electron microscope," *Journal of Applied Physics*, Vol.63, pp.4799-4803, 1988
- 35.C. Serre , A. P. Rodriguez, J. R. Morante, P. Gorostiza and J. Esteve, "Determination of micromechanical properties of thin films by beam bending measurements with an atomic force microscope," *Sensors and Actuators*, Vol.74, pp.134-138, 1999
- 36.K. Sato, M. Shikida, M. Yamasaki and T. Yoshioka, "Micro tensile-test system fabricated on a single crystal silicon chip," *Proc. IEEE 9<sup>th</sup> Int. Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*



- (MEMS'96), San Diego, CA, USA, pp.360-364, 11-15 February 1996
- 37.T. Ando, M. Shikida and K. Sato, "Tensile mode fatigue testing of silicon films as structural materials for MEMS," *Sensors and Actuators A*, Vol.93, No.1, pp.70-75, 2001
- 38.R. Ballarini, R. L. Mullern, H. Kahn and A. H. Heuer, "The Fracture toughness of polysilicon microdevices," *Proceeding of Microelectromechanical Structures for Materials Research*, Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, CA, Vol.518, pp.33-38, April 1998
- 39.W. V. Arsdell and S. B. Brown, "Crack growth in polysilicon MEMS," *Proceeding of MEMS, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Anaheim, CA, Vol.66, pp.267-272, November 1998
- 40.M. A. Haque and M. T. A. Saif, "Microscale materials testing using MEMS actuators," *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol.10, pp.146-152, 2001
- 41.M. A. Haque and M. T. A. Saif, "A review of MEMS-Based microscale and nanoscale tensile and bending testing," *Society for Experimental Mechanics*, Vol.43, pp.248-255, 2003
- 42.Y. Zhu, F. Barthelat, P.E. Labossiere, N. Moldovan and H.D. Espinosa, "Nanoscale Displacement and Strain Measurement," 2004 SEM Annual Conference, pp.155-158, 2004
- 43.M. T. Lin, C. J. Tong and C. H. Chiang, "Design and Development of Sub-micro scale specimens with electroplated structures for the microtensile testing of thin films," *Microsystem Technologies*, Vol.13, No.11-12, pp.1559-1565, 2007
- 44.R. Liu, H. Wang, X. Li, G. Ding and C. Yang, "A micro-tensile method for measuring mechanical properties of MEMS materials," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol.18, 2008

- 45.D. Tabor: The Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom, 1951
- 46.H. Hertz, "Ueber die berührung fester elastischer körper," Journal für die Reine und Angewandte Mathematik, pp.156-171, 1881
- 47.I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," International Journal of Engineering Science, Vol.3, pp.47-57, 1965
- 48.P. J. Burnett and T. F. Page, "Surface softening in silicon by ion implantation," Journal of Materials Science, Vol.19, No.3, pp.845-860, 1984
- 49.P. M. Sargent, "Use of the indentation size effect on microhardness of materials characterization," Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, STP 889, pp.160-174, ASTM, Philadelphia, 1986
- 50.P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The mechanical properties of wear resistant coating I : Modeling of hardness behavior," Thin Solid films, Vol.148, pp.41-50, 1987
- 51.P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The mechanical properties of wear resistant coating II : Experimental studies and interpretation of hardness," Thin Solid films, 148, 51-65, 1987
- 52.H. Gao, C. H. Chiu and J. Lee, "Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials," International Journal of Solids and Structures, Vol.29, No.20, pp.2471-2492, 1992
- 53.R. B. King, "Elastic analysis of some punch problems for layered medium," International Journal of Solids and Structures, Vol.23, pp.1657-1664, 1987
- 54.G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus

- during indentation,” *Journal of Materials Research*, Vol.7, pp.613-617, 1992
- 55.J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, and E. R. Weppelmann, “Determination of elastic modulus of thin film layers using nanoindentation,” *Journal of Materials Research*, Vol.12, pp.2475-2484, 1997
- 56.N. X. Randall and C. Julia-Schmutz, “Evaluation of contact area and pile-up during the nanoindentation of soft coatings on hard substrates,” *Material Research Society Symposium Proceeding*, Vol.522, pp.21-26, 1998
- 57.X. Chen and V. Vlassak, “Numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation,” *Journal of Materials Research*, Vol.16, No.10, October 2001
- 58.N. Chollacoop, L. Li and A. Gouldstone, “Errors in resolved modulus during nano-indentation of hard films on soft substrates: A computational study,” *Materials science and Engineering A*, Vol.423, pp.36-40, 2006
- 59.K. Herrmann K, N.M. Jennett, W. Wegener, J. Meneve, K. Hasche and R. Seemann, “Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation,” *Thin Solid Films*, Vol.377, pp.394-400, 2000
- 60.T. Ohmura, S. Matsuoka, K. Tanaka, and T. Yoshida, “Nanoindentation load displacement behavior of pure face centered cubic metal thin films on a hard substrate,” *Thin Solid films*, Vol.385, pp.198-204, 2001
- 61.H. Huang, K. J. Winchester, A. Suvorova, B. R. Lawn, Y. Liu, X. Z. Hu, J. M. Dell and L. Faraone, “Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films,” *Materials Science and Engineering A*, Vol.435-436,

- pp.453-459, 2006
- 62.G. Fu and L. Cao, "On the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data," *Materials Letters*, Vol.62, pp.3063-3065, 2008
- 63.Customer care kit, Nanoindentation, Agilent Technologies (MTS Nano Instrument Innovation Center)
- 64.J. S. Hsu, S. J. Chen, H. C. Lu, S. S. Pan, G. J. Wu, C. L. Wu and C. F. Tuan, "Uncertainty evaluation of modulus and hardness for the nanoindentation measurement system," *Hardmeko 2007*, Tsukuba Japan, 19-21 November 2007
- 65.H. Hencky, "Zeitschrift für Mathematik und Physik, " Vol.63, pp.311-317, 1915
- 66.J. J. Vlassak, "New experimental techniques and analysis methods for the study of the mechanical properties of materials in small volumes," Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1994
- 67.S. Timoshenko and S. W. Krieger, "Theory of plates and shells, 2 ed.," McGraw-Hill, New York, 1959
- 68.P. Lin, "The in-situ measurement of mechanical properties of multi layer coatings," Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1990
- 69.H. Itozaki, "Mechanical properties of composition modulated copper-palladium foils," Ph.D Dissertation, Northwestern University, 1982
- 70.M. K. Small and W. D. Nix, "Use of the bulge test in measuring the mechanical properties of thin films," Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1992
- 71.J. J. Vlassak and W. D. Nix, "A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films," *Journal of Materials Research*, Vol.7, No.12, pp.3242-3249, 1992

- 72.H. Dannenberg, "Measurement of adhesion by a blister method," Journal of Applied Polymer Science, Vol.5, No.14, pp.125-134, 1961
- 73.A. N. Gent and L. H. Lewandowski, "Blow-off pressures for adhering layers," Journal of Applied Polymer Science, Vol.33, pp.1567-1577, 1987
- 74.J. A. Hinkley, "A blister test for adhesion of polymer films to SiO<sub>2</sub>," Journal of Adhesion, Vol.16, pp.115-125, 1983
- 75.M. G. Allen and S. D. Senturia, "Analysis of critical debonding pressures of stressed thin films in the blister test," Journal of Adhesion, Vol.25, pp.303-313, 1988
- 76.D. Armani and C. Liu, "Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining," 12th International Conference on MEMS, MEMS 99, pp.222-227, Orland, 1998
- 77.M. A. Unger and H. P. Chou, "Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography," Science, Vol.288, pp.113-116, 2006
- 78.J. S. Go and S. Shoji, "A disposable, dead volume-free and leak-free in-plane PDMS microvalve," Sensor and Actuators, pp.438-444, 2004
- 79.M. Agarwall, R. A. Gunasekaran and P. Coane, "Polymer-based variable focal length microlens system," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.14, pp.1665-1673, 2004
- 80.S. Camou, H. Fujita and T. Fujii, "PDMS 2D optical lens integrated with microfluidic channels: principle and characterization," Lab on a Chip, Vol.3, pp.40-45, 2003
- 81.S. Li and S. Chen, "Polydimethylsioxane fluidic interconnects for Microfluidic Systems," IEEE Transaction on Advanced Packaging, Vol.26, pp.242-247, 2003
- 82.B. H. Jo, M. Linda and V. Lerberghe, "Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsioxane (PDMS)

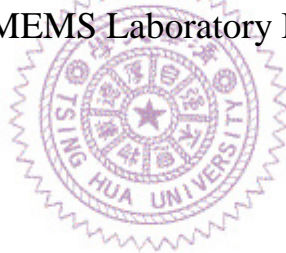


- elastomer,” *Microelectromechanical Systems*, Vol.9, pp.76-81, 2000
- 83.S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, Vol.354, pp.56-58, 1991
- 84.J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stockli, N. Burnham and L. Forro, “Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes,” *Physical Review Letters*, Vol.82, pp.944-947, 1999
- 85.P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and W. A. de Heer, “Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes,” *Science*, Vol.283, No.5407, pp.1513-1516, 1999
- 86.O. Lourie and H. D. Wagner, “Effect of thermomechanical stress on the Raman spectrum of embedded carbon nanotubes,” *Journal of Materials Research*, Vol.13, pp.2418-2422, 1998
- 87.S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang and L. Sun, “Mechanical and physical properties on carbon nanotube,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.61, No.7, pp.1153-1158, 2000
- 88.A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng and J. B. Bai, “Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite,” *Composites Science and Technology*, Vol.62, pp.1993-1998, 2002
- 89.N. H. Tai, M. K. Yeh and J. H. Liu, “Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement,” *Carbon*, Vol.42, pp.2774-2777, 2004
- 90.D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell, “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites,” *Applied Physics Letters*, Vol.76, pp.2868-2870, 2000
- 91.M. A. Lopez Manchado, J. Biagiotti, L. Valentini and J. M. Kenny, “Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on the interaction between single-walled carbon nanotubes and natural

- rubber,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.92, pp.3394-3400, 2004
- 92.M. A. Atieh, N. Girun, F. R. Ahmadun, C. T. Guan, A. S. Mahdi and D. R. Baik, “Multi-wall carbon nanotubes/natural rubber,” *Journal of Nanotechnology*, Vol.1, pp.1-11, 2005
- 93.J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A.H. Windle, “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties,” *Polymer*, Vol.40, No.21, pp.5967-5971, 1999
- 94.C. S. Woo., C. H. Lim, C. W. Cho., B. Park, H. Ju, D. H. Min, C. J. Lee and S. B. Lee, “Fabrication of flexible and transparent single-wall carbon nanotube gas sensors by vacuum filtration and poly(dimethyl siloxane) mold transfer,” *Microelectronic Engineering*, Vol.84, pp.1610-1613, 2007
- 95.J. Paul, S. Sindhu, M. H. Nurmawati and S. Valiyaveetil, “Mechanics of prestressed polydimethylsiloxane-carbon nanotube composite,” *Applied Physics Letters*, Vol.89, pp.184101-184103, 2006
- 96.E. Guth, “Theory of filler reinforcement,” *Journal of Applied Physics*, Vol.16, pp.20-25, 1945
- 97.J. C. Halpin, “Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites,” *Journal of Composite Materials*, Vol.3, pp.732-734, 1969
- 98.L. Bokobza, “Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review,” *Polymer*, Vol.48, pp.4907-4920, 2007
- 99.Information About High Technology Silicone Materials, *Handbook of Dow Corning*
- 100.Customer Care Kit, Nano bionix universal testing system, Agilent Technologies (MTS Nano Instrument Innovation Center)
- 101.ISO, Guide to the expression of uncertainty in measurement

(corrected and reprinted, 1995)

102. C. L. Wu, H. C. Lin, C. H. Huang, M. C. Yip and W. Fang, “Mechanical properties of PDMS/CNTs nanocomposites,” Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.1056, 2008
103. E. E. Gdoutos, “Fracture of nano and engineering materials and structures,” Proceedings of the 16th European Conference of Fracture, Alexandroupolis, Greece, Springer Netherlands, 3-7 July 2006
104. C. L. Wu, H. C. Lin, J. S. Hsu, M. C. Yip and W. Fang, “Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotubes nanocomposites,” Thin Solid Films, 2009 (SCI, Accepted)
105. G. Lin, B. Eyre and K. Pister, “Bulk micromachining of standard CMOS using silicic acid added to TMAH for aluminum passivation,” UCLA MEMS Laboratory Internal Report, June 1995



## 附錄 A、鼓膜量測薄膜附著力

本研究為對於薄膜材料之層間附著力進行探討。透過設計三種不同形式測試結構配合小型真空設備。藉由真空腔體內壓力改變造成薄膜的形變，使得雙層膜間中央預裂縫處產生脫層，並利用干涉條紋來量得微結構預裂縫處形變，找出壓力對裂縫位移形變間之關係，並歸納出雙層薄膜結構破壞時之受力狀況，期望藉由此一變形方式之鼓膜測試找出雙層薄膜間之層間附著力。

### A.1 雙層薄膜結構製程

此製程為研究薄膜附著力之機械特性所設計，利用薄膜微結構進行試驗分析。本次製程亦採用製作氮化矽圓形薄板，首先以低壓化學氣相沉積於壓力在 0.7 torr 與溫度  $875^{\circ}\text{C}$  ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 = 3.5 : 1$ ) 在厚度約為  $290 \pm 15 \mu\text{m}$  的晶片上沉積  $0.7 \mu\text{m}$  的低應力氮化矽薄膜。藉著利用黃光微影製程於晶片背面定義圓形圖案，接著由離子反應蝕刻去除未定義之氮化矽薄膜；而後利用電感耦合電漿式矽蝕刻系統(ICP)進行矽基材的蝕刻，蝕刻深度約為  $250 \mu\text{m}$ 。最後剩餘的矽基材，則利用等向性的氟化氫氣體來移除。直到獲得圓形的氮化矽薄膜懸浮，試片電子顯微鏡如圖 A.1 所示。而雙層薄膜間之附著力則亦可利用上述製程方式製做微測試結構來進行探討分析。在雙層薄膜間之附著力則採用三種不同測試結構，設計僅需二道光罩之製程，在裂縫的寬度方向採 5, 10, 15 及  $20 \mu\text{m}$  四種，長度則有 100, 200, 300 與  $400 \mu\text{m}$  四種，故共有 48 種不同規格之測試結構。其製程步驟如圖 A.2 所示。首先，將經標準清洗(RCA clean)後的乾淨矽晶片(厚度  $290 \pm 15 \mu\text{m}$ )，以低壓化學氣相沉積於壓力在 0.7 torr 與溫度  $875^{\circ}\text{C}$  ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 = 3.5 : 1$ ) 時鍍上  $1 \mu\text{m}$  低應力的氮化矽(為第一道薄膜)如圖 A.2(a)。接著為第

一道黃光製程，如圖 A.2(b)所示，其作用為定義第二層薄膜之預裂縫大小及試片尺寸。而後採電子鎗真空蒸鍍(E-gun)進行金屬鋁膜 500 nm 之蒸鍍，並將鍍膜後晶片浸泡於丙酮中以超音波剝除(Lift-off)方式形成預裂縫如圖 A.2(c)-(d)。再來為第二道黃光，利用雙面對準(Double-side)機台定義背蝕(Back-side etching)區域面積如圖 A.2(e)，於過程中利用反應性離子蝕刻系統將部分區域的氮化矽薄膜去除，以供溫度 80°C 之氫氧化四甲基銨溶液(TMAH 15%, Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)與矽粉之混合溶液進行矽晶片之蝕刻如圖 A.2(f)所示。最後將完成之晶片切割成每 1 cm<sup>2</sup> 大小，亦利用樹脂黏著於鑽孔之壓克力圓盤如圖 A.3 所示，並與設計之真空腔體結合以利試驗進行。

## A.2 結果與討論

文中所設計之雙層薄膜測試結構為擬藉由測試鍵之構想，瞭解薄膜間附著力之行為。另外，亦利用鼓膜測試與奈米壓痕量測氮化矽薄膜之殘留應力與楊氏模數。

### A.2.1 楊氏模數量測

藉由實驗獲得壓力與薄膜形變之數據，利用式(2.1)中之方程式進行曲線趨合如圖 A.4 所示。係數  $C_1$  與  $C_2$  能夠用來計算初始應力或殘留應力(Initial stress or residual stress)與楊氏模數。對於試片 1，藉由光學的量測其半徑約為 110  $\mu\text{m}$ ，厚度為 611 nm。經計算後得到其初始應力約為 27.35 MPa 而雙軸向模數 238.04 GPa。而試片 2，半徑約為 124  $\mu\text{m}$ ，厚度為 631 nm，其初始應力約為 15.60 MPa 而雙軸向模數為 235.48 GPa。從這結果清楚獲得對於同厚度但不同尺寸的薄膜材料有近似的雙軸向模數。然而，楊氏模數的計算卻明顯受到浦松比的影響，可從圖 3.20 中得知，對於不同  $C_2$  值之假設，當浦松比在範圍



0.25±0.1 時，對於楊氏模數的影響誤差超過 10% 以上。

而藉由第二章 2.3 節中奈米壓痕試驗機測得之氮化矽薄膜楊氏模數平均值約為  $247.23 \pm 7.28$  GPa ( $\nu = 0.25$ )。明顯得知藉由壓痕試驗機所獲得的楊氏模數高於利用鼓膜測試量測之值。此外，氮化矽薄膜材料的平均硬度約為  $27.66 \pm 0.82$  GPa。對於兩者間之差異在於兩者間的量測方式-非接觸與接觸與理論假設。明顯觀察到鼓膜測試量測之楊氏模數較容易受到浦松比之影響。而奈米壓痕試驗是屬於破壞式的量測技術，需透過探針對薄膜材料進行破壞測試，在壓痕過程中可能受到基材效應與薄膜於受擠壓時產生接觸面積外翻等影響，而導致量測的楊氏模數值高估。而鼓膜測試法中利用文獻 Lin's[65]理論所獲得的楊氏模數值為 211.59 GPa ( $\nu=0.25$ )，較接近奈米壓痕測試之結果。

#### A.2.2 薄膜附著力量測

針對薄膜附著力微結構分為製程與量測部份進行探討，分述如下：

##### (i) 製程部分

於製程中，試片之製作受到雙面對準誤差與氫氧化四甲基銨蝕刻液(TMAH)與鋁膜反應之影響。由於第二道黃光利用晶片正面藉由對準鍵(Alignment key)來定義晶片背面蝕刻區，由於對準誤差使得預裂縫無法精準位於薄膜中央，而有些許偏移，造成於量測時裂縫處有受力不均之現象。此外，蝕刻過程中由於氫氧化四甲基銨溶液會與鋁膜產生反應，造成鋁膜亦被蝕刻，故參考文獻[104]，採用溶入適當矽晶片之方式，調配蝕刻溶液使其酸鹼值(PH)維持於中性，經實驗測得之參數約為 450 毫升，氫氧化四甲基銨溶液需溶入約 30 克之矽晶片粉末，可提高氫氧化四甲基銨溶液對鋁膜之選擇比，避免鋁膜遭到侵蝕。

完成之測試結構其電子顯微鏡(SEM)影像如圖 A.5 所示。圖 A.5(a) 為十字形結構，圖中顯露出十字部分為氮化矽薄膜，而其餘淺灰色則為鋁膜，圖 A.5(b) 為交叉形結構，交叉處呈現部分為深度較低之氮化矽薄膜。圖 A.5(c) 則為十字樑形，圖中黑色方塊部分為氮化矽薄膜，而四根樑及其餘部分為高度較高之鋁膜。針對完成後之十字形鋁膜試片進行表面粗糙度之量測，結果如圖 A.6 所示，該試片平均粗糙度( $R_a$ ) 為 0.70 nm，均方根粗糙度為 0.89 nm。而三種形式之鋁膜粗糙度平均值  $R_a = 0.79$  nm， $R_q = 0.98$  nm。亦可證明鋁膜並未遭受氫氧化四甲基銨溶液嚴重侵蝕。另外利用工具機顯微鏡量測蝕刻完成之微結構試片，比較其尺寸與原先黃光定義設計，誤差範圍值在 1% 以內。然而實際鋁膜厚度則較原先少 10%，約剩為 450 nm。且由於製程之良率並不如預期，無法獲得各種尺寸之測試微結構，故本研究只針對不同形式單一尺寸之微結構進行初步探討，而尺寸及膜厚效應的影響將在爾後研究中進行分析。

## (ii.) 量測部分

在微結構薄膜受力前後干涉條紋之比較，如圖 A.7 所示，圖中 (a),(c),(e) 為三種不同微結構於受力前之干涉條紋情形，發現受製程影響，產生之殘留應力造成測試試片在圖案處產生應力集中與整體應力分佈不均勻之現象，而圖 A.7 中 (b),(d),(f) 則為試片在受到 10Pa 正壓力之後，發現試片條紋類似等高線，表示雙層薄膜經施壓後，受到均勻壓力作用之故。

茲分別對三種不同形式之測試結構量測結果進行探討：

### (I) 十字形

圖 A.8 為裂縫尺寸長為 200  $\mu\text{m}$ ，寬為 5  $\mu\text{m}$  之試片初始狀況，發現微結構受殘留應力影響，薄膜向上形變，其最大形變值約為 5.5

$\mu\text{m}$ 。並可在二維圖形中利用兩點模式拉一直線定義出試片上等高位置，而後量測出兩薄膜間之高度差。預期利用此一方式觀察微結構在遭受不同壓力作用後其雙層膜間是否因受力而產生脫層之情形。圖 A.9 則為受正壓力 309 Pa 之量測情形。

利用調變不同壓力狀況量測微結構受壓力後所產生之最大變位與兩膜間高度差，將壓力及最大變位與高度差關係繪製如圖 A.10 所示，該試片於受到壓力 391 Pa 時產生破壞情形。由圖中可明顯觀察到薄膜最大變位隨壓力增大而逐漸上升。在試片破壞前膜間高度差並未隨壓力變化而有異常起伏，代表兩膜交接裂縫處並無明顯脫層發生。

## (II)交叉形

圖 A.11 則為交叉型測試結構在常壓下之情形，其開口尺寸長為 200  $\mu\text{m}$ ，寬為 5  $\mu\text{m}$ ，從圖中可觀察到試片受到殘留應力影響，雙層薄膜呈下陷情況，其最低處形變向下約為 5.9  $\mu\text{m}$ 。圖 A.12 則為該結構累積受到正壓力 298 Pa 時試片之量測結果示意圖，試片於受到壓力 394 Pa 時發生破壞。

圖 A.13 為交叉形結構受不同壓力狀況時與最大變位及膜間高度差之關係圖。隨著壓力增大，最大變位亦隨之增加，且在試片瀕臨破壞前，破壞壓力有接近飽和之趨勢，但膜間高度差隨壓力逐漸增大卻無明顯之改變。

## (III)十字樑形

圖 A.14 則為十字樑型測試結構之常壓情形，其樑長度為 200  $\mu\text{m}$ ，寬為 20  $\mu\text{m}$ ，可觀察到試片受到殘留應力影響，雙層板薄膜向上形變，其值約為 5.7  $\mu\text{m}$ 。圖 A.15 則為結構受到壓力 286 Pa 時之量測結果，試片於受到壓力 300 Pa 時造成破壞。

圖 A.16 為十字樑形之壓力與變位關係圖，其最大變位與壓力之關係與形式 I 與 II 趨勢相近。但在實驗統計數據中，發現形式 III 的膜間高度差與壓力之關係有反覆之情形，由於圖 A.12、A.15、A.18 不易觀察出兩薄膜間之高度差變化情形，故利用尺寸放大將三種形式之兩薄膜高度差繪製如圖 A.17 所示。形式 I、II 中兩薄膜高度差有微量下降之情形，應屬量測上之誤差，而在試片破壞前高度差應無明顯之改變。然而，形式 III 確有反覆高低之變化情形，該變化已不屬於量測之誤差結果，依據目前僅單一試片之量測結果並無法判定及歸納何種原因造成此一情況，待未來統計足夠量測數據後再加以探討，並期望藉由膜間高度變異量與受壓力之關係計算出兩膜間之附著力。

圖 A.18 為三種形式壓力與最大變位之比較圖，由量測得知矽晶片背面被掏空最大面積，三種形式依次各為  $427 \times 427 \mu\text{m}^2$ ， $440 \times 440 \mu\text{m}^2$ ， $452 \times 452 \mu\text{m}^2$ ，形式 I 與形式 II 破壞壓力各為 391 Pa 與 394 Pa，此時雙層膜間並未產生脫層，此壓力無法使兩膜剝離，代表氮化矽與鋁膜層間受剪力破壞之附著力高於此一結果，而鋁膜比重較少的形式 III 因抗壓性較差，相較在壓力 300 Pa 時即破壞。

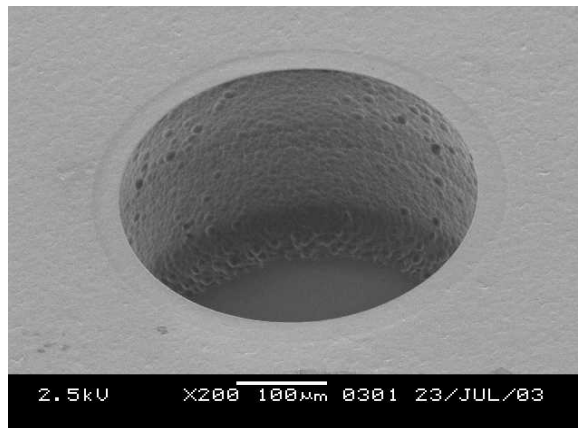
比較試片破壞前後情形，如圖 A.7(c) 為形式 II 量測前之狀態，可看出圖案處受殘留應力影響，邊界受力使得結構表面產生挫曲向下彎曲。圖 A.7(e) 為形式 III 試片之初始狀態。而圖 A.19(a)、(b) 則各為圖 A.7(c)、(e) 試片破壞後之情形。可見試片都是破壞在背部掏空受壓力之邊界處，且沿邊界生成破壞裂縫，原因為邊界角落為應力集中較大區域且該處受力較大，導致測試試片易從該處破壞。

### A.3 總結

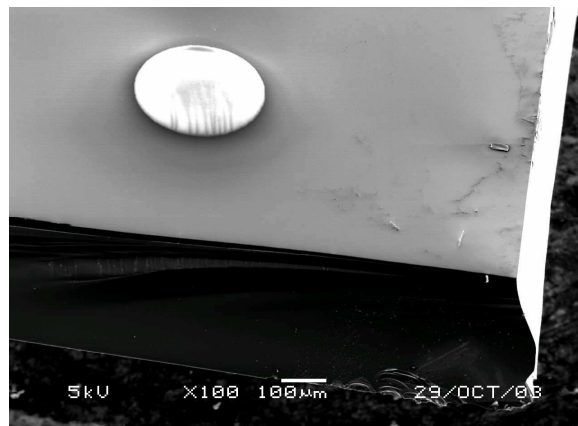
此研究中提出不同與以往鼓膜測試的方式來量測薄膜間之附著力。此新構想的量測方式可藉由壓力與薄膜變形之關係量測薄膜材料之基本機械性質，其優點希望藉由試片製程設計來量測不同兩薄膜間之附著力，並可針對不同薄膜厚度的結果來做探討，預期在未來配合模擬分析比對來找出準確的估計方式。







(a)背視圖



(b)前視圖

圖A.1 圓形氮化矽薄膜電子顯微鏡(a)背視圖(b)前視圖

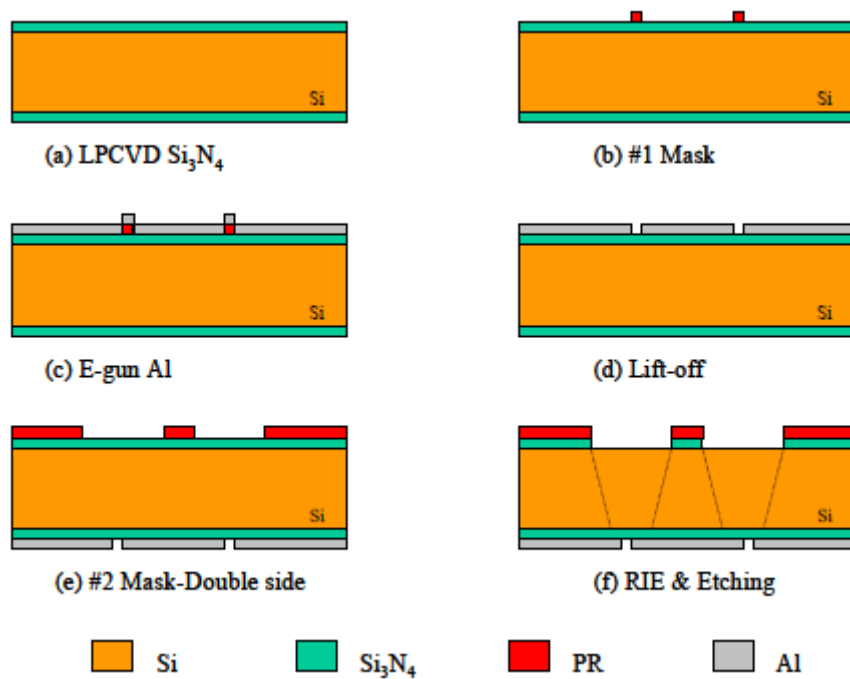


圖 A.2 雙層薄膜結構製程圖

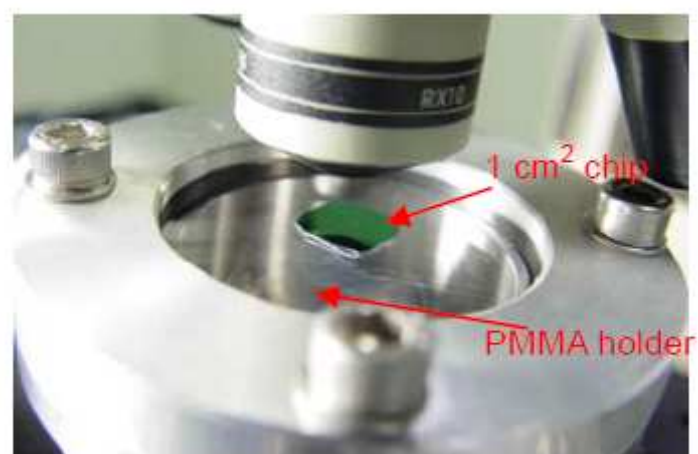


圖 A.3 待測試片與真空腔體接合

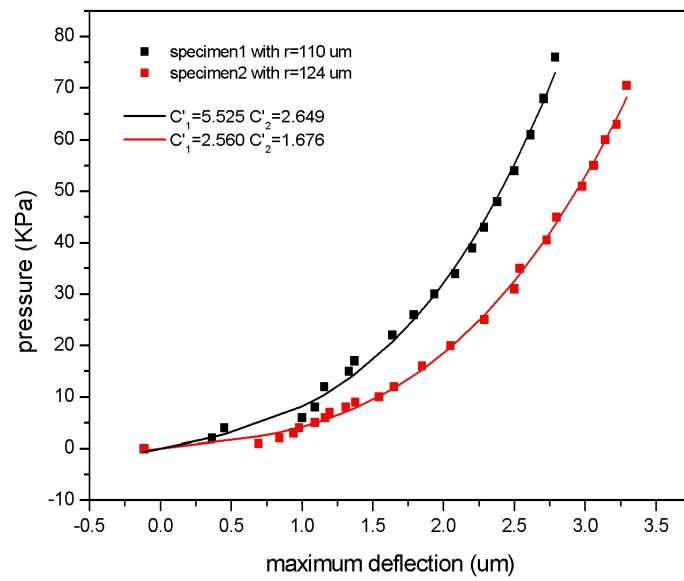
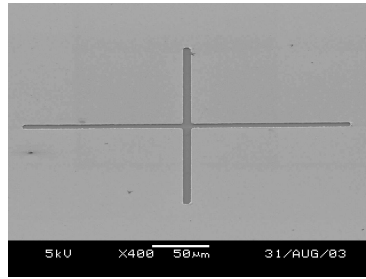
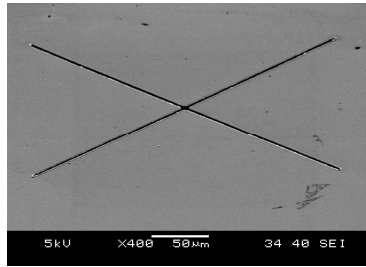


圖 A.4 鼓膜測試壓力與位移關係圖

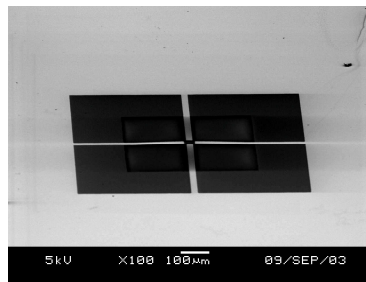




(a)十字形



(b)交叉形



(c)十字樑形

圖 A.5 薄膜附著力測試微結構電子顯微鏡圖示(a)十字形(b)交叉形(c)十字樑形

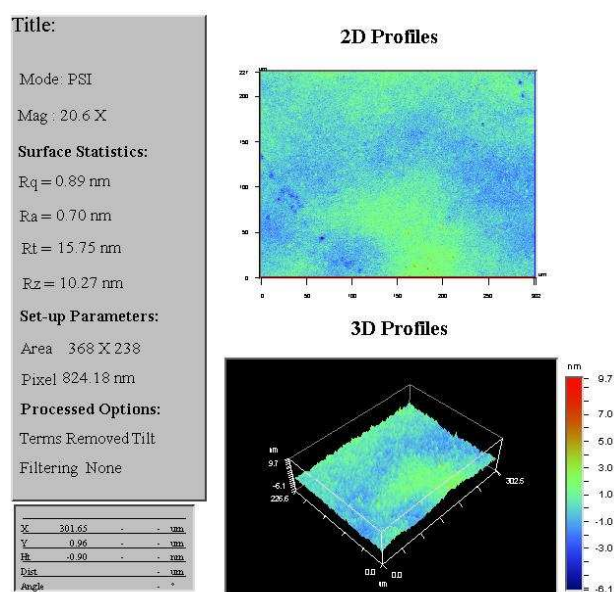


圖 A.6 鋁膜粗糙度量測結果示意圖

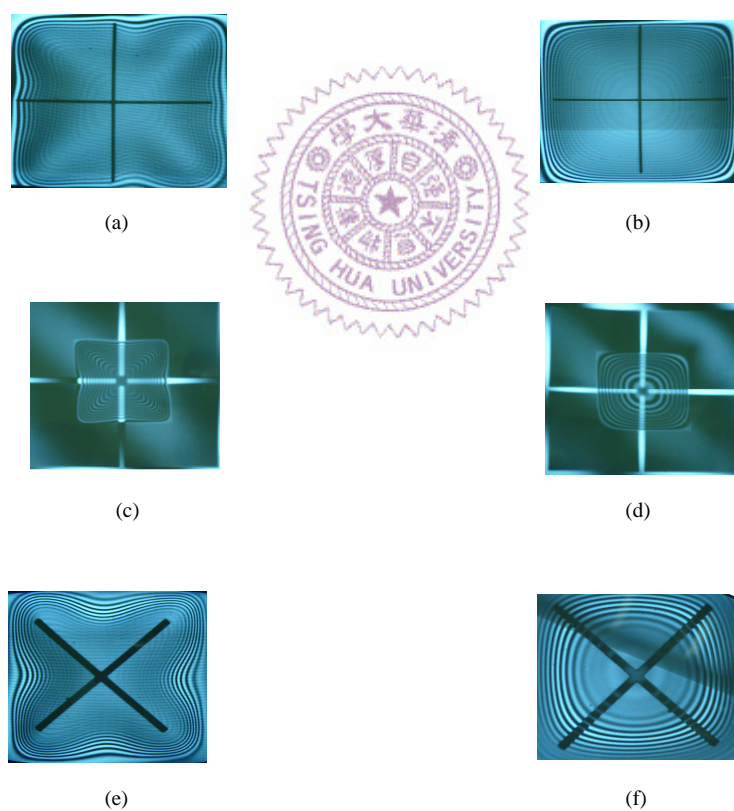
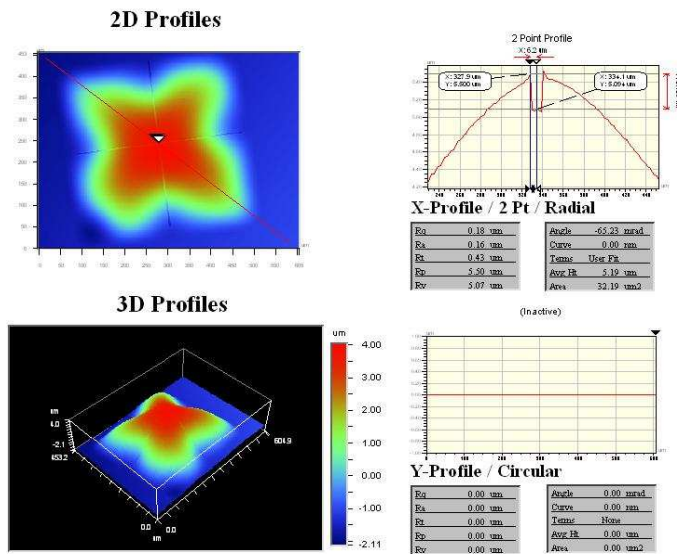
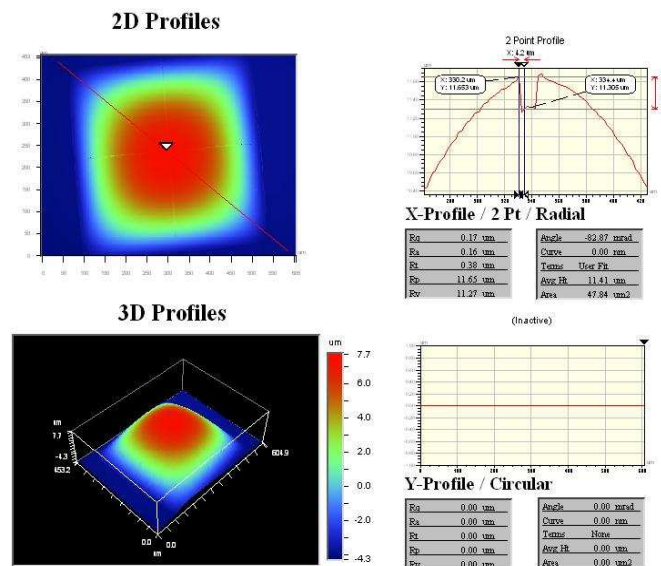


圖 A.7 微結構前後受力之干涉條紋圖





圖A.8 十字形結構受殘留應力之量測結果



圖A.9 十字形結構受正壓309 kPa之量測結果

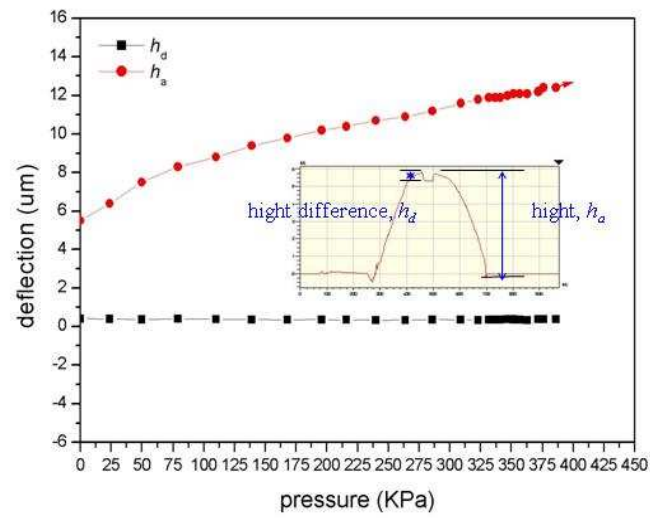


圖 A.10 形式 I 之壓力與變位關係圖

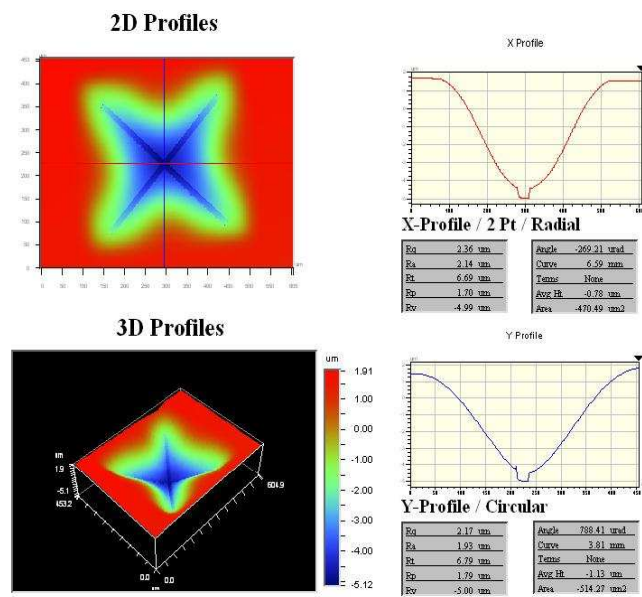


圖 A.11 交叉形結構受殘留應力之量測結果

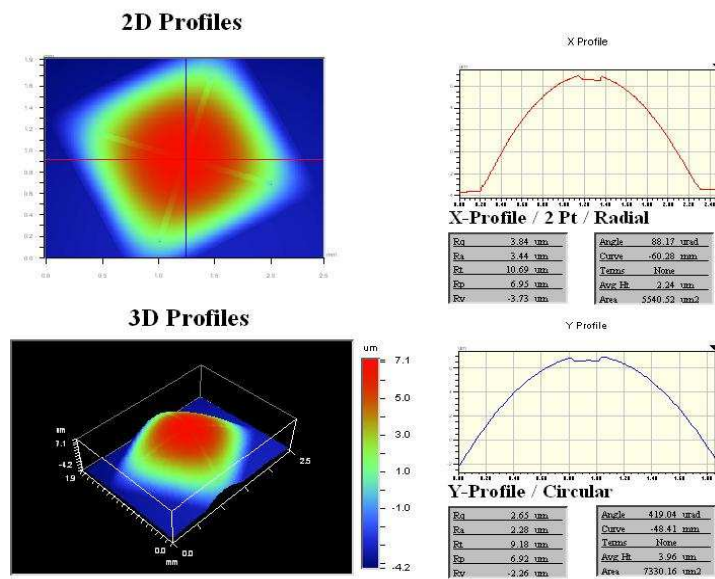


圖 A.12 交叉形結構受正壓 298 kPa 之量測結果

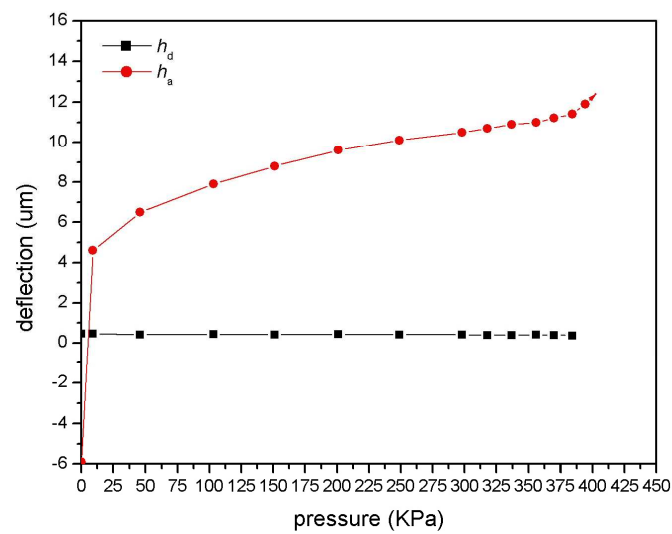


圖 A.13 形式 II 之壓力與變位關係圖

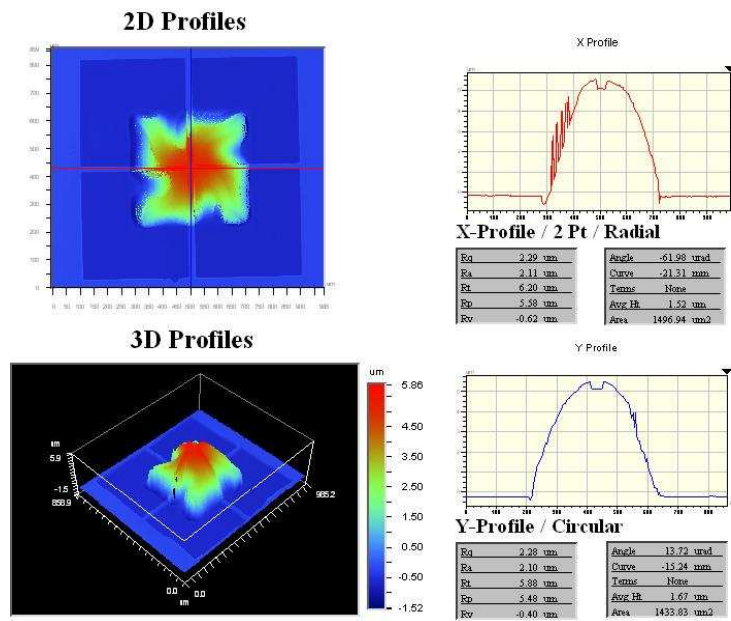


圖 A.14 十字樑形結構受殘留應力之量測結果

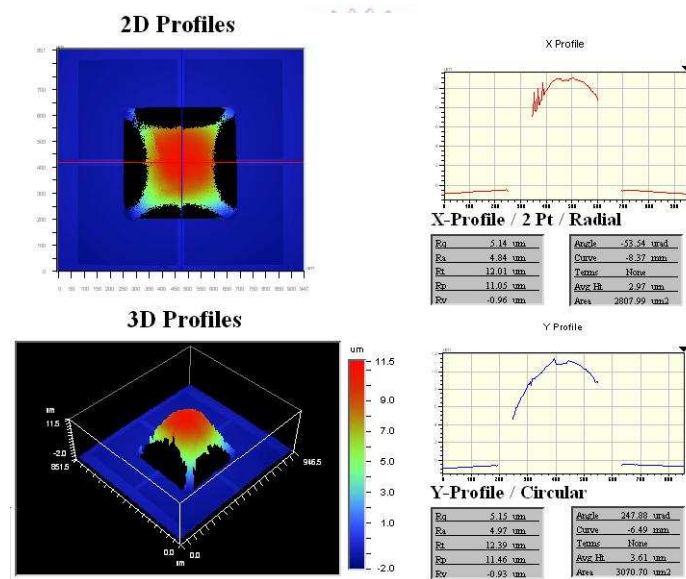


圖 A.15 十字樑形結構受正壓 286 kPa 之量測結果

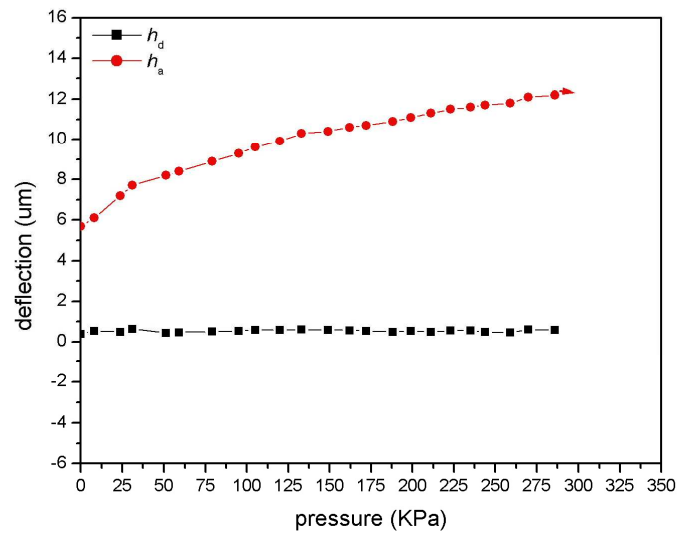


圖 A.16 形式 III 之壓力與變位關係圖

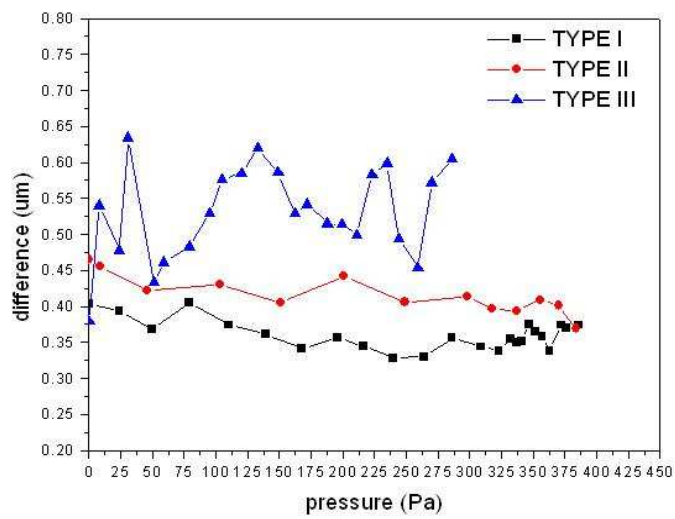


圖 A.17 三種形式之雙層薄膜高度差與壓力之關係



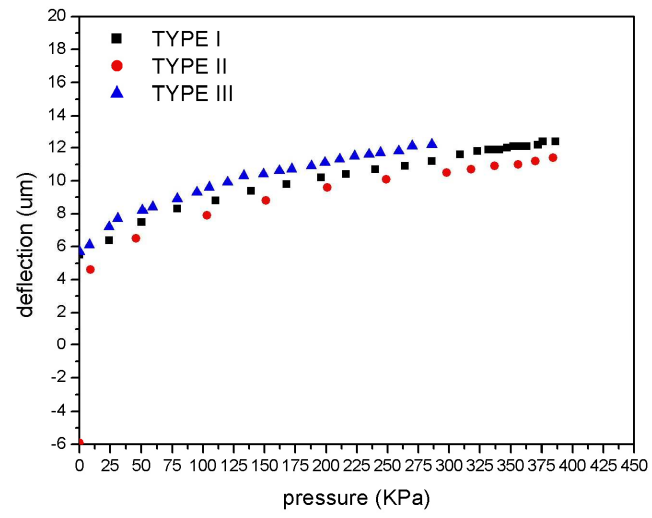
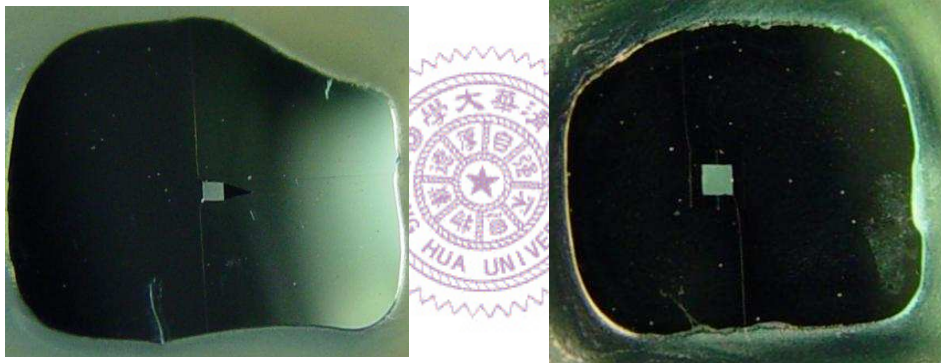


圖 A.18 三種形式之薄膜受力與最大變位之關係



(a)形式 II 試片破壞後

(b)形式 III 試片破壞後

圖 A.19 試片破壞示意圖

## 附錄 B、奈米拉伸測試系統不確定度評估

在前述的章節裡描述了自行架設的鼓膜測試系統與奈米壓痕量測系統。各系統在量測薄膜的機械性質中，所應用之理論皆與力量及位移相關連。如自行假設之鼓膜測試系統，利用高純氮氣對黏附於密封真空腔體上薄膜施加壓力負載，即時壓力讀值可藉由經追溯的量測系統校正壓力感測器讀值(PG-30)，在 95%信心水準下感測器其相對不確定度為 10 Pa，且隨壓力增加而變高。而薄膜負載後變形，則透過光學干涉儀系統量測，在垂直式掃描干涉儀的模式下，量測之最大位移為利用線性馬達加以控制，而位移準確度可藉由校正深度標準件來加以修正線性馬達之移動速率等相關參數。因此，經評估量測系統的力量與位移不確定度後，更能提高薄膜機械性質萃取之準確性。故而本附錄對於商用奈米拉伸試驗機進行力量與位移之校正追溯，藉以用來評估機台穩定性與不確定度。以下將對奈米拉伸試驗機量測系統不確定評估進行探討描述。

### B.1 量測不確定度計算

為了計算系統的力量與位移測長的不確定度，而影響因素如量測系統再現性的不確定度(Repeatability uncertainty)、器差值(Indication error)與環境因素等皆需考慮。

#### B.1.1 力量不確定度

在範圍 10-200 mN 內可追溯的標準質量法碼用來校正奈米拉伸系統的力量不確定度。透過考慮重力效應，載重質量可轉換為力量大小。以下三種因素為導致系統力量的不確定度來源，第一為質量法碼本身的不確定度；第二為量測系統的重覆性，最後則是量測系統的器差值。

### (i)由質量法碼所引起之標準不確定度( $u_1$ )

所使用之標準質量法碼為符合國際度量衡組織 R111 規範，法碼密度為  $8000 \text{ kg/m}^3$  與空氣密度為  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 。而實驗室所具有之重力加速度為  $9.78 \text{ m/s}^2$ ，相關數據如表 B.1 所示。

### (ii)由量測系統重覆性所引起之標準不確定度( $u_2$ )

量測系統之重複性所引起的標準不確定度可以藉由校正數據標準差來獲得。

### (iii)載重系統器差所引起之標準不確定度( $u_3$ )

為了便於計算，不考慮修正量測系統的器差，而是直接將此器差納為不確定度源之一。並假設此器差之機率分配為矩形分配，其標準不確定度如表 B.1。

最後，結合的量測系統力量標準不確定度  $u_{F1}$ ，表達如下式所示。

$$u_{F1} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \quad (B.1)$$



可知在力量範圍 10-200 mN 間，其結合的標準不確定度如表 B.1 所示。擴充的力量相對不確定度為 0.207 mN，在 95%信心的水準下。

## B.1.2 測長不確定度

測長的不確定度量測系統架設如之前所描述。其不確定度來源為以下七種因素所影響。

### (i)雷射零點漂移所引起之標準不確定度( $u_4$ )

由於環境效應如空氣流場、濕度與儀器受到外界激發振盪等因素引起光學干涉的漂移。系統以 500 Hz 的取樣頻率，並取 5 秒內的平均值為量測值。如表 B.2 經記錄 40 個零點數據，以此數據的標準差  $S(X_n)$ 來評估零點漂移的標準不確定度  $u_4$ 。

$$S(X_n) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{40} (X_n - \bar{X}_n)^2}{40-1}} = 4.37 \times 10^{-8} \text{ (m)}$$

其中  $X_n$  為個別零點漂移記錄數值( $n=1 \sim 40$ )， $\bar{X}_n$  為  $X_n$  之平均值。

並假設雷射干涉儀零點漂移不確定度等於標準差( $u_4=S(X_n)$ )，其值為  $4.37 \times 10^{-8}$  (m)，自由度  $v_4$  則為 39。

### (ii) 雷射的追溯校正引起之標準不確定度( $u_5$ )

所使用的 HP 穩頻雷射，是經國家度量衡實驗室校正(校正編號為 B960384)，所得的雷射頻率變動範圍為 2.8 MHz，在真空下校正後所得之水平波長為  $= 0.6329913821 \text{ } \mu\text{m}$ ；垂直波長為  $= 0.6329913783 \text{ } \mu\text{m}$ 。因此，波長的變動計算如下，

$$|\Delta\lambda_0| = \frac{c}{f^2} (\Delta f) = \frac{299792458}{(473612226.8)^2} \times 2.8 = 3.74 \times 10^{-9} (\mu\text{m})$$

假設  $\delta_1$  值的機率分配為矩形分配，誤差如下式計算而得，

$$\delta_1 = L \times \frac{|\Delta\lambda_0|}{\lambda_0} = 88 \times \frac{3.74 \times 10^{-9}}{0.6329913821} = 5.20 \times 10^{-7} (\text{mm})$$

其中  $c$  為光速(m/s)； $f$  代表雷射頻率(MHz)； $\Delta f$  則為雷射頻率變動範圍(MHz)； $\lambda_0$  為雷射波長( $\mu\text{m}$ )； $\Delta\lambda_0$  代表雷射波長變動範圍( $\mu\text{m}$ )； $L$  則為測長總長(mm)

在假設相對不確定性為 20 % 時，則自由度  $v_5=12.5$ 。因此，雷射的追溯校正引起之標準不確定度( $u_5$ )可得如下，

$$u_5 = \frac{5.20 \times 10^{-7} / 2}{\sqrt{3}} = 1.50 \times 10^{-7} (mm) = 1.50 \times 10^{-10} (m)$$

### (iii) 溫度差與空氣反射改變引起之標準不確定度( $u_6$ )

由於空氣、溫度、波動而引起空氣折射率改變。實驗室量得之環境溫度、大氣壓力與相對濕度等條件需代入波長公式中進行修正，修正後所獲得波長值如下式所示。

$$\begin{cases} C = \frac{10^6}{N + 10^6} \\ N = 0.3836391P \times \left[ \frac{1 + 10^{-6} \times P \times (0.817 - 0.0133T)}{1 + 0.0036610T} \right] - 3.033 \times 10^{-3} \times H \times e^{0.057627T} \end{cases}$$

其中  $C$  為溫度補償因子； $T$  為溫度( $^{\circ}\text{C}$ )； $P$  代表大氣壓力(mmHg)； $H$  則為相對濕度(%)。

假設實驗室的溫度控制在  $23 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ ，室內氣壓為  $750 \pm 20$  mmHg，並且相對濕度為  $45 \pm 10\%$ 。可透過補償因子(Complementary factor)得到環境條件中之補償因子的最大者( $C_{\max}$ )為 0.99974365，則環境條件中之補償因子的最小者( $C_{\min}$ )為 0.99972648。

故因環境的變化，而引起最大的修正波長誤差值( $\delta_2$ )可經由下列計算而得，

$$\lambda_0 \times (C_{\max} - C_{\min}) = 1.087 \times 10^{-5} (\mu\text{m})$$

$$\delta_2 = L \times \frac{\lambda_0 \times (C_{\max} - C_{\min})}{\lambda_0} = 88 \times \frac{1.087 \times 10^{-5}}{0.6329913821} = 1.51 \times 10^{-3} (\text{mm})$$

當 $\delta_2$ 值的機率為矩形分配時，溫度差與空氣反射改變引起之標準

不確定度( $u_6$ )，如下式計算而得。在假設相對不確定性為 20 % 時，其自由度  $v_6$  為 12.5。

$$u_6 = \frac{1.51 \times 10^{-3} / 2}{\sqrt{3}} = 4.36 \times 10^{-4} (\text{mm})$$

#### (iv) 阿貝誤差與餘角誤差引起之標準不確定度( $u_7$ )

阿貝(Abbe)誤差的產生是由於當驅動器直線推進時，伴隨著旋轉所產生。而餘角誤差的產生是由於測量軸與驅動軸不平行所引起的。在參考鏡上雷射光束直徑約為 3 mm，在量測範圍 0 到 88 mm 的校正行程中，雷射光束偏移可從參考鏡上位置偏差狀況來估算，可確信光束的偏移量小於  $\pm 1/8$  直徑，故最大偏移角度約為  $0.244^\circ$  ( $\tan^{-1}(3/88)$ )。因此，誤差值( $\delta_3$ )可計算如下，

$$\delta_3 = 88 \times (1 - \cos 0.244^\circ) = 7.80 \times 10^{-4} (\text{mm})$$

假設  $\delta_3$  值的機率分配為矩形分配，矩形半長為  $\delta_3$ ，故阿貝誤差與餘角誤差引起之標準不確定度( $u_7$ )可如下式計算獲得。

$$u_7 = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 4.50 \times 10^{-4} (\text{mm})$$

假設相對不確定性為 20 %，則自由度  $v_7=12.5$ 。

#### (v) 雷射量測光路與垂直軸的角度誤差引起之標準不確定度( $u_8$ )

在系統位移移動範圍 0 到 88 mm 的校正行程中，不平行的雷射光束與垂直軸可由雷射光點在參考鏡下方之導光鏡上的位置偏移的狀況來估算，且其偏移量小於  $\pm 1/8$  直徑，故最大偏移角度為 0.244 度。



誤差 $\delta_4$ 與誤差 $\delta_3$ 相同。

假設 $\delta_4$ 值的機率分配為矩形分配，矩形半長為 $\delta_4$ ，故雷射量測光路與垂直軸的角度誤差引起之標準不確定度( $u_8$ )為，

$$u_8 = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 4.50 \times 10^{-4} (\text{mm})$$

假設相對不確定性為 20 %，則自由度  $v_8=12.5$ 。

**(vi)測長系統量測重複性引起之標準不確定度( $u_9$ )**

由於在校正過程中，是以設定奈米拉伸量測系統上的位置記錄雷射系統的讀值。故選取如表 B.3 中，系統前 30 組量測值的標準差  $s_i$  ( $i=1\sim 30$ )定義為測長系統量測重複性引起之標準不確定度( $u_9$ )，藉由下式計算用以估計系統的量測重複性。

$$u_9 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{30} s_i^2}{30}} = 0.00266 (\text{mm})$$

故系統因測長系統量測重複性引起之標準不確定度為  $2.66 \times 10^{-3}$  mm，且自由度( $v_9$ )為 90。

**(vii)量測器差引起之標準不確定度( $u_{10}$ )**

由於在實務量測時，本量測系統對於測長不擬作器差修正。而將此器差納為不確定度源，在所有校正範圍內最大的器差值為 0.01989 mm。並假設此器差值的機率分配為矩形分配，故矩形全長為 0.01989 mm。在假設相對不確定性為 20 %時，則自由度為 12.5( $v_{10}$ )。故系統因量測器差引起之標準不確定度經如下式計算而得。

$$u_{10} = \frac{1.989 \times 10^{-2} / 2}{\sqrt{3}} = 5.74 \times 10^{-3} (mm) = 5.74 \times 10^{-6} (m)$$

(viii) 結合的標準不確定度( $u_L$ )與擴充不確定度( $U_L$ )

在假設各不確定度源為線性獨立，各單獨項可經由測長系統之組合標準不確定度( $u_L$ )可透過下式計算而得。

$$u_L = \sqrt{u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + u_8^2 + u_9^2 + u_{10}^2} = 6.42 \times 10^{-6} (m)$$

其有效自由度( $\nu_L$ )則可計算如下，

$$\nu_L = \frac{u_c^4}{\sum_{i=4}^{10} \frac{(C_i \times u_i)^4}{\nu_i}} = 18.8$$



經查 t 分配表[101]，當自由度為 18.8 時，在 95%信心水準下，擴充係數因子為 2.10，

測長系統之擴充不確定度(Expanded uncertainty,  $U_L$ )可由擴充因子與結合之標準不確定度獲得為 14  $\mu m$ ，其計算如下式。

$$U_L = k \times u_L = 2.1 \times 6.42 \times 10^{-6} (m) = 1.4 \times 10^{-5} (m) = 14 \mu m$$

### B.1.3 高分子薄膜楊氏模數不確定度計算

合理考慮之因素計算上述奈米拉伸系統之力量與位移不確定度。藉由上面之結果推導聚二甲基矽氧烷高分子薄膜楊氏模數之值與其不確定度。楊氏模數公式定義如下，如B.2式所示。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A'}}{\frac{\Delta L}{L}} \quad (\text{B.2})$$

其中 $\sigma$ 代表為應力， $\varepsilon$ 為應變， $F$ 為施加之載重， $A'$ 代表橫斷面之截面積， $L$ 為標準長度(Gauge length)與 $\Delta L$ 為拉伸之伸長量

因此，楊氏模數的不確定度受下列考慮因素之影響，包含(i)載重力量的不確定度；(ii)由截面積引起的不確定度；(iii)由標準長度引起的不確定度與最後(iv)伸長量變形所造成之不確定度。

#### (i)載重力量的不確定度( $u_F$ )

拉伸試驗中，從表B.1設定其標準不確定度( $u_F$ )為0.207 mN與經計算之有效自由度( $\nu_F$ )為107225.5。

#### (ii)由截面積引起的不確定度( $u_A$ )

分厘桿(Micrometer, Mitutoyo/MDC-1" PJ/293-340-70)被利用來量薄膜測試片的厚度。根據該儀器所附之校正報告，其擴充不確定度為 $1.27 \times 10^{-3}$  mm 與標準不確定度( $u_m$ )為 $6.35 \times 10^{-4}$  mm。電子油標卡呎(Digital caliper, Mitutoyo/CD-8" CS/0041756)則用來量測試片寬度，其標準不確定度( $u_d$ )為0.01 mm。試片平均厚度( $\bar{t}$ )為0.310 mm 與標準差( $s_t$ )為0.0036 mm。試片平均寬度( $\bar{w}$ )為2.08 mm 與標準差( $s_w$ )為0.04 mm。因此，由截面積引起的不確定度可以計算如下式所示。

$$u_A = \sqrt{(u_w \times \bar{t})^2 + (u_t \times \bar{w})^2} = 1.49 \times 10^{-2} (\text{mm}^2)$$

$$\text{其中 } u_w = \sqrt{(S_w)^2 + (u_d)^2}$$

$$u_t = \sqrt{(S_t)^2 + (u_m)^2} \text{ , 與自由度為 } 9.86 (\nu_A)$$

### (iii)由標準長度引起的不確定度( $u_L$ )

同時電子油標卡呎亦利用來量測試片的標準長度。根據 H96-06-153-01 報告，其擴充不確定度為 0.02 mm，故標準不確定度為 0.01 mm。試片的標準長度量測三次分，其值分別為 18.95, 19.02 與 19.04 mm。因此，平均的標準長度約為 19.00 mm 且獲得標準差( $S^*$ )為 0.047。標準長度的不確定度( $u_L$ )可藉由下式計算而得為  $2.89 \times 10^{-2}$  mm，其有效自由度為 2.57 ( $\nu_L$ )。

$$u_L = \sqrt{u_d^2 + \left(\frac{S^*}{\sqrt{3}}\right)^2} = 2.89 \times 10^{-2} \text{ (mm)}$$

### (iv)伸長量變形所造成之不確定度( $u_{\Delta L}$ )

由該試片拉伸試驗結果，當試片承受負載為 200 mN 時，其試片變形位移量為 4.325 mm。從測長系統之組合標準不確定度為  $6.42 \times 10^{-3}$  mm，有效自由度為 18.8 ( $\nu_{\Delta L}$ )。

由上述之結果，高分子薄膜楊氏模數結合的標準不確定度( $u_E$ )與擴充不確定度( $U_E$ )，可透過下式計算而得。

$$u_E = \sqrt{\sum_{i=1}^4 \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} = \sqrt{(C_F \times u_F)^2 + (C_A \times u_A)^2 + (C_L \times u_L)^2 + (C_{\Delta L} \times u_{\Delta L})^2} = 31.63$$

(mN/mm<sup>2</sup>)

其中敏感係數(Sensitivity coefficients of uncertainties)分別表示如下，

$$C_F = \frac{\partial E}{\partial F} = \frac{L}{A \times \Delta L} = 6.81$$

$$C_A = \frac{\partial E}{\partial A} = \frac{F \times L}{A^2 \times \Delta L} = 2113.23$$

$$C_L = \frac{\partial E}{\partial L} = \frac{F}{A \times \Delta L} = 71.72$$

$$C_{\Delta L} = \frac{\partial E}{\partial \Delta L} = \frac{F \times L}{A \times \Delta L^2} = 315.06$$

而其有效自由度計算如下式，

$$\nu_{eff} = \frac{u_E^4}{\frac{(C_F \times u_F)^4}{\nu_F} + \frac{(C_A \times u_A)^4}{\nu_A} + \frac{(C_L \times u_L)^4}{\nu_L} + \frac{(C_{\Delta L} \times u_{\Delta L})^4}{\nu_{\Delta L}}} = 10.04$$

由上式可知試片的截面積不確定度對薄膜楊氏模數計算為最主要之影響因素。當有效自由度為 10.04 時，從 t 分配表[104]對應在信心度 95% 下，其擴充因子(Coverage factor) k 值為 2.23。楊氏模數的擴充不確定度( $U_E$ )透過擴充因子與結合標準不確定度經下式計算獲得其值為 70.53 (mN/mm<sup>2</sup>)。

$$U_E = 2.23 \times 31.63 = 70.53 \text{ (mN/mm}^2\text{)}$$

而高分子試片之楊氏模數可透過下式計算獲得其值為 1362.61 (mN/mm<sup>2</sup>)。

$$E = \frac{F \times L}{A \times \Delta L} = \frac{200 \times 19}{0.6448 \times 4.325} = 1362.61 \text{ (mN/mm}^2\text{)}$$

故相對之擴充不確定度可計算獲得為  $U_E/E = 5.18 \times 10^{-2}$ 。

圖 B.1 為在硬化溫度為 100 °C 時，聚二甲基矽氧烷高分子薄膜之應力應變曲線圖。經上述分析該試片楊氏模數，計算獲得為 1.36 MPa，而其相對擴充不確定度為 5.18%。

簡言之，奈米拉伸系統的力量與位移不確定度透過可追溯的標準質量法碼與光學干涉移進行校正。在信心水準 95% 下，施加負載範圍在 10-200 mN 間其力量相對擴充不確定度為  $2.07 \times 10^{-3}$  mN。而在位移行程範圍 0-88 mm 間時，在信心水準 95% 下其測長相對擴充不確定度為  $1.4 \times 10^{-5}$  m。同時可利用高分子薄膜實驗之結果計算出材料之楊氏模數，並合理的估算出其不確定度範圍。由研究中發現試片的楊氏模數不確定度最主要影響因素為橫斷面面積，亦即薄膜厚度與寬度相乘積之影響。

## B.2 總結

本附錄為描述透過可追溯的標準質量法碼、電子天平與光學系統校正薄膜機械性質量測系統之力量與位移，除能瞭解系統本身之不確定度外，同時亦能夠經由理論合理推估量測所獲得之機械性質如楊氏模數與薄膜硬度值之相關不確定度。有助於薄膜機械性質量測的效益與準確性，更進一步有助合理建立相關薄膜機械性質之資料庫。



表 B.1 奈米拉伸系統不確定度計算

Force (mN)	Standard weights				Loading system (Nano UTM)		Deviation error (mN)	Standard uncertainty of deviation error (mN) $u_3$	Combined standard uncertainty (mN) $u_{F1}$
	Mass (g)	Standard uncertainty (g)	Force from standard weights (mN)	Standard uncertainty that resulted from uncertainty of standard weights (mN) $u_1$	Average of system calibration (mN)	Standard deviation of calibration (mN) $u_2$			
200	20.000003	0.005584	195.75345	0.05465	196.44247	0.01446	0.68901	0.19890	0.20678
100	10.0000074	0.002759	97.87678	0.02700	98.20598	0.00803	0.32920	0.09503	0.09912
50	5.0000130	0.003081	48.93848	0.03016	49.05513	0.00220	0.11664	0.03367	0.04526
20	2.0000021	0.001633	19.57536	0.01598	19.61834	0.02299	0.04298	0.01241	0.03063
10	1.0000044	0.001574	9.78771	0.01541	9.80096	0.03160	0.03124	0.00382	0.03536

表 B.2 雷射零點的漂移量

9.319E-08	1.961E-08	-1.160E-08	1.871E-08
3.323E-08	8.551E-09	-8.288E-08	6.047E-09
2.818E-08	5.217E-08	-3.045E-10	-4.793E-08
-4.503E-08	-8.661E-10	2.319E-08	-6.483E-08
-3.089E-08	7.593E-08	-1.784E-09	-3.957E-08
-2.774E-08	4.721E-08	2.202E-08	1.032E-08
-2.551E-08	3.161E-08	-2.341E-08	-4.828E-08
-9.630E-09	6.075E-08	3.480E-08	1.243E-07
-1.188E-08	1.022E-08	6.543E-08	3.216E-08
6.240E-08	-9.888E-10	5.393E-08	2.248E-08

表 B.3 測長系統量測重複性數據

No	Run 1	Run 2	Run 3	標準差	No	Run 1	Run 2	Run 3	標準差
1	-0.00012	0.00012	-0.00002	0.00012	16	-29.9986	-30.0034	-30.0033	0.00274
2	-1.99535	-1.99979	-1.99988	0.00259	17	-31.9988	-32.0033	-32.0032	0.00257
3	-3.99498	-3.99955	-3.99966	0.00267	18	-33.9982	-34.0028	-34.0029	0.00269
4	-5.99485	-5.99947	-5.99957	0.00270	19	-35.9978	-36.0026	-36.0024	0.00272
5	-7.99503	-7.99956	-7.99964	0.00264	20	-37.9984	-38.0033	-38.0033	0.00283
6	-9.99485	-9.99958	-9.99958	0.00273	21	-39.9988	-40.0037	-40.0037	0.00283
7	-11.9951	-11.9998	-11.9997	0.00267	22	-41.9996	-42.0044	-42.0044	0.00277
8	-13.9954	-14.0001	-14.0001	0.00271	23	-44.0007	-44.0055	-44.0054	0.00274
9	-15.9965	-16.0001	-16.0001	0.00208	24	-46.0018	-46.0067	-46.0067	0.00283
10	-17.9973	-18.0018	-18.0019	0.00263	25	-48.0025	-48.0073	-48.0073	0.00277
11	-19.9981	-20.0027	-20.0026	0.00263	26	-50.0023	-50.0072	-50.0072	0.00283
12	-21.9985	-22.0032	-22.0031	0.00269	27	-52.0023	-52.0072	-52.0073	0.00286
13	-23.9992	-24.0037	-24.0039	0.00266	28	-54.0027	-54.0077	-54.0076	0.00286
14	-25.9995	-26.0041	-26.0041	0.00266	29	-56.0022	-56.0072	-56.0071	0.00286
15	-27.9989	-28.0036	-28.0035	0.00269	30	-58.0021	-58.0071	-58.0069	0.00283



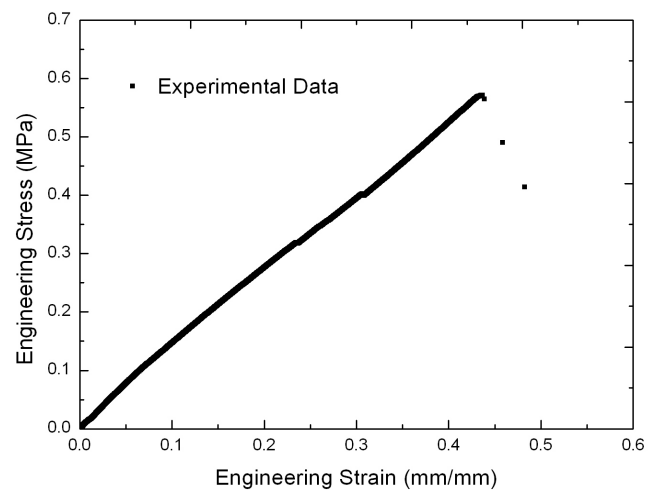


圖 B.1 聚二甲基矽氧烷應力-應變曲線圖



## 論文著作

### 國外期刊(Journal Paper):

1. C. L. Wu, F. L. Pan, C. F. Tuan, S. J. Chen, W. Fang and M. C. Yip, "Measurement uncertainty of nano bionix universal testing system," Sensors and Materials, Vol.20, No.7, 351-363, 2008 (SCI)
2. C. L. Wu, H. C. Lin, J. S. Hsu, M. C. Yip and W. Fang, "Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotubes nanocomposites," Thin Solid Films, 2009 (SCI, Accepted)
3. C. L. Wu, M. C. Yip and W. Fang, "Improvement of specimen preparation process for bulge test using the combination of  $\text{XeF}_2$  and deep reactive ion etching," Japanese Journal of Applied Physics, 2009 (SCI, Accepted)

### 國際研討會(Conference Paper):

1. C. L. Wu, M. C. Yip and Y. C. Chiou, "Repair efficiency for static and strength of Gr/PEEK composite laminate under moisture and pre-torsion effect," Proceeding of the International Symposium on Experimental Mechanics, Taipei, Taiwan, Republic of China, D236., 2002
2. C. L. Wu, W. Fang and M. C. Yip, "Measurement of mechanical properties of thin films using bulge test," SEM X International Congress & Exposition on Experimental and Applied Mechanics, Costa Mesa, California, U.S.A., 7- 10 June 2004
3. C. Y. Lin, W. S. Su, C. L. Wu, M. C. Yip, J. H. Huang and W. Fang,

“The improvement of Au film and Si substrate adhesion using H<sub>2</sub> plasma treatment,” 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas, Sendai Japan, 2006

4. C. L. Wu, H. C. Lin, H. T. Tu, W. J. Chen and M. C. Yip, “Improvement of the mechanical properties of PDMS by CNTs,” The Fifteenth International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-15) Haikou, Hainan Island, China, Hawaii of the Orient, 15-21 July 2007
5. W. J. Chen, T. Y. Chen, M. C. Yip, Y. L. Li and C. L. Wu, “BMC preparation and characterization of nano-metal particle/phenolic resin nanocomposites for Fuel Cell Bipolar Plate,” ISIC-14, 2007
6. J. S. Hsu, S. J. Chen, H. C. Lu, S. S. Pan, G. J. Wu, C. L. Wu and C. F. Tuan, “Uncertainty evaluation of modulus and hardness for the nanoindentation measurement system,” Hardmeko, Japan, 19-21 November 2007
7. C. L. Wu, F. L. Pan, C. F. Tuan and S. J. Chen, “Measurement uncertainty of nano bionix universal testing system,” The 4<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro-Nano Technology, Tainan, Taiwan, 22-25 June 2008
8. C. L. Wu, H. C. Lin, J. S. Hsu, M. C. Yip and W. Fang, “Static and dynamic mechanical properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotubes nanocomposites,” Thin Films 2008, Paper No.4493, Singapore, 13-16 July 2008

9. C. L. Wu, H. C. Lin, M. C. Yip and W. Fang, "Mechanical and physical properties of polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotube nanocomposites," Progress of Composites 2008 in Asia and Australasia, The 6<sup>th</sup> Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-6), 23-26 September 2008
10. C. L. Wu, M. C. Yip and W. Fang, "Improvement of sample preparation for bulge test using dry etching processes," MNC, October 2008
11. C. L. Wu, H. C. Lin, C. H. Huang, M.C. Yip and W. Fang, "Mechanical properties of PDMS/CNTs nanocomposites," Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.1056, 2008 (EI)

國內研討會:

1. 吳忠霖、葉銘泉、方維倫，2003, "利用吹氣測試量測雙層薄膜之殘餘變形與附著力," 中華民國第二十七屆全國力學會議, 台南成功大學
2. 吳忠霖、葉銘泉、方維倫，2006, "吹氣與奈米壓痕測試量測薄膜機械性質之研究," 中華民國第三十屆全國力學會議, 彰化大葉大學
3. 葉銘泉、吳忠霖、林學楚，2007, "多壁奈米碳管/聚二甲基矽氧烷複合材料之機械性質與電性質研究," 中華民國第三十一屆全國力學會議, 高雄義守大學
4. 吳忠霖、林學楚、黃建銘、葉銘泉、方維倫，2008, "多壁奈米碳管/聚二甲基矽氧烷複合材料之機械性質與物理性質研究," 中華民國第三十二屆全國力學會議, 嘉義中正大學