

第二章 文獻回顧

對於大多數的元件來說，在其薄膜與基材間擁有好的附著力是必要的，然而並非所有的薄膜與基材在其本質上就是有良好的附著力，因此增加薄膜與基材附著力的方法便一一被發展出來，如添加一層中間層，或是以離子束撞擊的方式等等。

量測附著力可以使用的方法有很多，包含有刮痕試驗(scratch test)，利用鑽石探頭施加給薄膜一個力量，並由使薄膜剝離所需要的最小載重，決定薄膜與基材間之附著能力。正向拉力測試(pull off test)，藉由垂直黏附於試片上之試棒以正向拉力的方式進行附著力測試，由施加多少力量可使薄膜與基材完全分離來決定其附著的能力。四點彎曲測試(four points bending test)，在試片上開一小凹口作為預裂縫，並使試片受到四點支撐的作用力，隨著彎距的增加，裂縫會慢慢延伸到薄膜與基材之界面直到剝離現象的產生。剝離測試(peel test)，將可撓曲之試片以膠連貼在一剛性物體上，在施加一定速率和角度的力量將此可撓曲試片拉起，藉此量測剝離的力量[1]。

2-1 附著力改善

Holloway [2]利用在金膜與自生氧化層/矽基材之間添加一層鉻金屬中間層，藉由此中間層改善其界面之間的附著力，此種方法能使附著力增強許多，然而由於上層薄膜的晶粒邊界(grain boundary)會有擴散現象的發生，所以使得薄膜與中間層會有化合物的產生，進而影響到整個元件的電性及薄膜與基材之間的化學特性，若是在後續的製程中有高溫加熱的步驟，則會使此問題更加的嚴重。雖然可以利用一些阻擋層(barrier layer)來解決這些擴散的問題，但是卻會由於多增加此

層，使整個製程更加的複雜化，而且鈦金屬層若是置於氫氟酸中，會受到蝕刻的攻擊，因此製程上會有所限制。Tisone and Drobek [3]便是研究金-鈦(Au-Ti)、鈀-鈦(Pd-Ti)和鉑-鈦(Pt-Ti)薄膜與中間層之間擴散的問題，Haq等學者.[4]研究金-矽(Au-Si)、金-鍺(Au-Ge)、金-鉭(Au-Ta)、金-鉻(Au-Cr)複合薄膜與氧化矽基材之附著力，並探討時間效應、環境效應及加熱處理對其附著力之影響。

Baker等學者[5]以樹枝狀高分子作為金膜與自生氧化層矽基材界面附著力的促進劑，增加其界面的附著力，此種增加附著力的方法好處是相當的簡單，然而這些有機的附著力促進劑，特別像是單層(monolayer)高分子，其在調製上是有一定的困難度，且其附著力增加的程度相當有限。

離子輻射(ion irradiation)是另一種可以改變界面附著力的方法，Jang等學者[6]利用以氬(Ar)離子輻射對金膜與玻璃基材界面的附著力作改善，由結果可以得到，有經過離子輻射試片的附著力，其值是沒有經過離子輻射的九倍。Mitchell[7]同樣也是利用離子輻射的方式改善金膜與矽基材界面間的附著力。

利用離子束撞擊(ion beam bombardment)來改變薄膜與基材的附著力是很常見得一種方法，在薄膜未沉積之前，若先對其基材表面作適當的電漿處理或使其表面產生一些化學效應或物理效應，也可以改善其界面的附著力。Hegemann等學者[8]利用氮(N_2)電漿對聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)高分子基材表面作清潔處理，同時使其產生活化(activate)和交叉鍵結(cross-link)的效應，藉由這些因素來達到增強其薄膜附著力。Li[9]等學著以甲烷、氧及氬此三種不同電漿，對高分子表面進行電漿處理，並利用正向拉力試驗法探討金膜與此高分子材料之附著力大小。Russell and Padmanabhan[10]將 Al_2O_3 基材置放於高濃

度的 NH_3 氣體中，藉由此種方法改變其基材表面的化學性質，使此 Al_2O_3 基材與後續沉積的TiN薄膜界面之間有較高的附著力。並不是所有的離子撞擊或電漿處理的方法都可以改善界面附著力，在這兩種方法中，若使用的不是合適的離子源，不但不會改善其界面附著力，反而會因為一些撞擊產生缺陷，使其附著力更差。

在沉積薄膜時，不同的參數設定也會影響到界面的附著力，Zhang and Xie[11]研究在硬質合金(cemented carbide)基材上以濺射的方式沉積非晶碳(amorphous carbon)薄膜，不同的製程參數與其界面間附著力之關係，其中參數方面主要是調變不同腔體壓力(chamber)、不同偏壓(bias power)和不同靶材能量(target Power)。

除了上述所提的方法以外，亦有學者利用對試片加熱的方式來改善薄膜與基材間的附著力，George等學者[12]探討不同的退火溫度及退火時間對金膜與自生氧化層/矽基材界面附著力的影響，其研究的結果如圖二所示，到達一定的退火溫度時，隨著其退火的時間及溫度慢慢的提高，薄膜與基材的附著力有明顯的改善。

2-2 附著力測試

附著力測試的方法有相當多種，目前較普遍的主要是刮痕測試，而正向拉力測試、剝離測試及四點彎矩測試，亦可作為附著力測試的方法。

2-2-1 刮痕試驗

早在 1950 年時，Heavens[13]就利用刮痕試驗法來量測薄膜的附著力，這種測試方法是將負載透過圓形的尖筆或 Rockwell C 鑽石探頭，以固定的速度穿過薄膜和基材，直到薄膜從基材上產生剝離的現象。在刮痕試驗的方法中，是以臨界載重(critical load)這個名詞來表

示薄膜與基材間的附著力。不同的學者對於決定此臨界載重亦有著不同的定義及準則。Perry[14]是以在刮痕的過程中，需要施加多大的力量，才能使薄膜產生剝離的現象，來表示臨界載重。Sekler 等學者[15]是以產生第一個破壞所需要的最小施加载重來表示臨界載重，此種破壞的現象有可能是薄膜產生剝離，導致黏著面的破壞(adhesive type of failure)，亦可能為薄膜材料本身內部破壞(cohesive type of failure)。臨界載重的判斷方法通常有三種[16]，第一種方法是由光學顯微鏡或電子顯微鏡觀察(Microscopy Observation)刮痕試驗後試片破壞的情況，並配合上破壞機制的理論，定義一個破壞的點，量測刮痕起點至此破壞點的距離，即可換算得到破壞時之力量大小，亦即臨界載重之大小。第二種方法為聲波發射分析法(Acoustic emission analysis)，在刮痕試驗法中，若有一附加的聲波感測器，則可由其訊號的改變判斷其破壞的產生位置，進而得到臨界載重的大小。第三種方法是由刮痕實驗中所得之數據為分析的依據，當試片有破壞產生時，其測向力及刮痕深度之數據會突然改變，此時所對應到之負載大小即為臨界載重。

Xiao 等學者[17]以刮痕試驗法量測金膜與自生氧化層/矽基材界面的附著力，在其研究中發現，未有樹枝狀高分子作附著力促進劑的試片，其臨界載重約為 1.5 ± 0.3 mN，而有此樹枝狀高分子作為附著力促進劑的試片，其臨界載重約為 4.4 ± 0.4 mN，兩者之間的附著力有著三倍左右的差異。

刮痕試驗為一種相當簡單用來評估薄膜附著力的方法，然而此種方法只能作定性的分析而不能做定量，因很多本質上的因素及試驗參數上的設定都會使量測到的臨界載重有所不同，如薄膜與基材的厚度、硬度，鑽石探頭的幾何形狀，刮的速度(scratch speed)和載重施加

的速率(*loading rate*)。Ichimura 和 Ishii[18]研究不同基材的硬度及不同探頭的半徑與臨界載重之關係，由圖 2.1 可得知，臨界載重會隨著基材硬度及探頭半徑的漸增而跟著增大，Perry[19]探討不同薄膜厚度與臨界載重之關係，圖 2.2 為不同薄膜基材組合其臨界載重與沉積厚度的關係圖，由圖中可知厚度越厚所對應到之臨界載重越大，但當厚度達到一定的程度時，其臨界載重不會隨著厚度的增加而增加，而是形成一固定值。Randall 等學者[20]研究不同的薄膜基材組合(TiN、W、DLC、Al、Au)在不同尺寸的探頭，不同刮的速度和不同載重施加的速率，其臨界載重有何變化，結果顯示半徑比較大的探頭會得到較高的臨界載重，而隨著刮的速度增加(2mm/min 增加到 10mm/min)其臨界載重會出現遞減的情況，隨著載重施加的速率增加(10mN/min 增加到 30mN/min)其臨界載重也會跟著增加，如圖 2.3 所示。若是刮的速度為比較低時(1mm/min 和 2mm/min)，臨界載重會隨著負載施加的速率增加(2mN/min 增加到 10mN/min)而增加，若刮的速度為 5mm/min 時，其臨界載重不會隨著載重施加的速率增加或減少而有所明顯的變化，如圖 2.4 所示。負載施加的方式是保持固定或是以漸增的方式，也會影響到所量測的臨界載重值。Wei 等學者[21]探討兩種不同施加負載的方式，固定負載(*constant load*)和漸增負載(*ramping load*)，在刮痕試驗中會有何不同的結果，由其所做的實驗可發現，若負載維持固定時，其材料的殘餘深度會較深，彈性回復會較少。多層複合薄膜的附著力也可以利用刮痕試驗法來進行附著力測試，Wu 等學者[22]即利用刮痕試驗法研究多層金屬薄膜與氧化鋁基材間的黏著情況。

在刮痕試驗中，主要會有兩種破壞機制，一種為薄膜材料因有裂縫形成而產生的破壞，另一種為薄膜與基材之間界面附著力的破壞，圖 2.5 為常見的鍍膜本身內聚的破壞，為破裂破壞(*cracking failure*)，

圖 2.6 為常見的薄膜與基材界面的破壞，為剝裂破壞(spalling failure) [23]，本文即藉由掃描式電子顯微鏡的觀察，依據這些破壞的準則，來判斷試片破壞的機制。

2-2-2 正向拉力測試

正向拉力測試為另一種附著力測試方法，此種測試方法跟刮痕測試的機制是完全不一樣，刮痕測試是以剪力及正向力的方式對薄膜與基材施加力量，而正向拉力測試是以正向力施加於薄膜與基材之試片上。此種測試方法會因膠的黏著強度而有受到限制，若是薄膜與基材的附著力大於膠與試片，則破壞為膠本身的破壞，因此並無法真正得到薄膜與基材的附著力，Turenen[24]等人即利用此種測試方法來量測薄膜與基材的附著力。

2-3 接觸角、表面能與附著力之關係

通常要求得未知的固體表面自由能相關的參數值，需先知道三種液體的表面張力參數值，經由影像處理裝置對此三種液體滴定於固體表面之接觸角進行量測，將所量測到之接觸角帶入理論公式計算，即可獲得材料表面之自由能。在求附著能方面是利用固體表面自由能加以推導之，Good[25]提出利用液體在固體表面的接觸角決定固體的表面能及鍍膜與基材間的結合強度。Assmussen[26]等人即以同樣的方式求得樹脂材料和基材間的附著能。Dilsiz[27]等人探討經過電漿處理過後之碳纖維與基材之機械性質及表面能，其藉由接觸角的測得及理論的計算可以得到不同改質試片之附著能，並與實驗得到之結果作一個對照。