

### 第三章 實驗理論

所謂的電漿，指的是一個遭受部分離子化的氣體。氣體裡面的組成，有各種帶電荷的電子、離子及不帶電的分子和原子團等。在電漿中，帶正電粒子的正電量等於帶負電粒子的負電量，也就是電漿是呈現電中性，而正離子所佔的比例一般定義為離子化程度。

#### 3-1 電漿的基本原理

電漿的產生主要是靠電子在電場中加速高動能的電子，碰撞氣體原子或分子而產生解離，形成正離子和電子。如下列反應，式中 $e^-$ 為電子， $X_2$ 表示氣體分子， $X_2^+$ 為帶正電荷的氣態離子。



電子在碰撞前的能量，需在電場中累積大到離子化所需的最低能量，此能量的累積取決於電場和平均自由路徑（mean free path），所謂的平均自由路徑是指一個氣體分子，在與其他分子產生撞擊前，此氣體分子所已移動的平均距離，每經過一次碰撞原先累積的能量效應就會消失而須從新累積起，因此平均而言電子最高動能為：

$$\text{電子最高動能} = F \times d = q \times \varepsilon \times \lambda \quad (3.2)$$

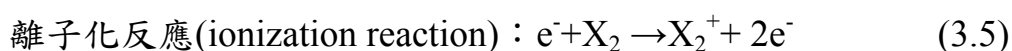
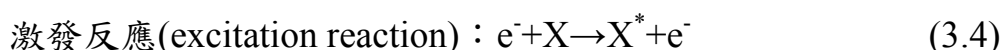
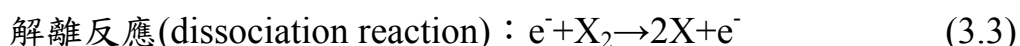
其中  $d$  為距離  $q$  為電子的電荷量  $\lambda$  為電子平均自由路徑  $F$  為作用力為  $\varepsilon$  電場強度。

而平均自由路徑與壓力成反比，因此為使電子有足夠的能量來解離，通常需要施加高電壓於低氣壓的器體內，一旦電子能量足以解離，則反應所產生的電子會再被電場加速進而解離，故以倍率增加電子數量。

圖 3.1 為一只簡易的電漿產生器。容器內是由兩個相對的金屬電

極板所組成的，這兩個金屬電極板分別接往一組直流電源供應器(DC power supply)的正負兩極，而容器內的壓力，則可以由氣體的輸入量和真空系統的抽氣速率來加以控制。當容器壓力較高時(接近一大氣壓)，容器裡的兩個電極板板面，將吸附和電源供應器等量的帶電荷氣體粒子，使電極板的表面處於飽和的狀態，如圖 3.2(a)所示。這時這兩個電極板將形成一個電容器，所儲存的電量，即等於電極板板面所吸附的電荷數量。且當所儲存的電荷密度達到飽和時，兩個電極板間所流過的電流將為零。若將容器內的壓力降低，則容器內的各種粒子數量下降，使得容器裡的兩個電極板板面將不易吸附足夠的帶電粒子，因此不會達到飽和狀態，如圖 3.2(b)所示。也就是說，處於低壓的情況下(遠低於一大氣壓)，圖 3.1 的配置將不再是一個單存的電容器，左右兩個電極板間將有電流通，而這股電流是來自於容器內的帶電粒子。

假設圖 3.1 的容器處於適當的低壓狀態，且直流電源供應器的負極接在左邊的電極板上，這時，容器內帶正電荷的氣態離子將往左邊移動，並藉著電極板所提供的電場而加速，最後轟擊在帶負電的電極板板面上，這個動作又稱為離子轟擊(ion bombardment)。離子轟擊會產生很多不同的粒子，如圖 3.3 所示。其中二次電子因為帶負電荷，所以在電場的加速下，會往右邊電極板的方向前進。但是，因為左右兩個電極板間的距離遠遠大於電子的平均自由徑，因此，這些經電場的加速而獲得極高能量的二次電子，在往右邊電極前進的途中，將與容器裡的其他氣態粒子，尤其是不帶電荷的氣體分子及原子團，產生多次的撞擊。下列三個式子為主要與電子的撞擊相關的反應式，其中  $e^-$  表示電子， $X_2$  表示氣體分子， $X^*$  為處於激態的氣體原子， $X_2^+$  為帶正電荷的氣態離子。



因離子撞擊所產生的二次電子，經電場加速後，將可具備極高的能量，而藉與氣體分子的撞擊來產生離子。這個離子也同樣的，會在電場的加速下，獲得極大的能量，而對陰極板板面進行離子轟擊，然後產生二次電子。也就是說，此時容器內離子與電子的關係，彼此生生相依，密不可分。當氣體裡的帶電荷粒子的數量達到一定的階段之後，這些原本屬於電的不良導體的氣體，將處於電崩潰(breakdown)的狀態，而這時的部分離子化氣體，將經歷一段低電流密度的放電區域，稱之為湯森放電(Townson discharge)，如圖 3.4 的 I-V 曲線，若繼續升高電壓可發現取而代之的是電流的增加，而電壓卻沒有隨之升高，這時陰極表面的電漿區域逐漸增大，此時電漿可視為導體，因此電阻值在這個區域是下降的，造成電壓不升反降的情況，這個區域稱為正常放電(normal discharge)區間。這時，氣態粒子裡的電子數量，將足以產生足夠的離子，以便再產生相當的電子數量，以維持氣態離子與電子在容器內的平衡。

在原子內的電子，會因二次電子的碰撞所提供的能量，而被激發至激態，因此電漿裡將有許多被激發，且處於激態的原子。當這些處於激態的原子，將來自二次電子的能量以光波的波長加以賜出後，電漿獨特的發光(glow)現象便因此而產生了。這個發光現象從正常放電區域開始，因此這個區域又稱為正常發光(normal glow)。在正常電漿範圍的發光放電現象，其氣態離子對陰極電板板面的轟擊，只集中在電板的板邊。當我們提高對電漿的供電電力，並使得整個電極板的板面最後都在離子的轟擊下時，這時的I-V曲線，將呈現線性正比的關

係，這個區域，便是現在所有以電漿來進行半導體沉積與蝕刻的操作區間，稱為異常放電(abnormal discharge)。這時若我們再增加對電極板所施加的電流，流經電漿的電流也會增加，離子受電場加速獲致的能量也會跟著上升，並使得流經電漿的電流密度高於  $0.1\text{A/m}^2$  時，所謂的熱離化放射(thermionic emission)的現象將發生，使電漿裡的電子來源不在局限於二次電子。這個區域便稱為電弧放電(arc discharge)。由於呈現負電阻的現象，電壓若保持不變的狀態，電流將會無限上升導致反應系統或電源供應器被燒毀，因此電源供應器必須有快速調節電流的功能，陰極電弧放電被覆法(cathodic arc plasma deposition)及離子植入機裡的離子源就是在這一個區域中操作。

電漿因發光放電所射出的光波波頻，有一部份在可見光的範圍內，所以我們可以以肉眼觀察到電漿的發光現象。而電漿獨特的發光放電(glow discharge)現象，必須在適當的氣壓和電壓的操作範圍內才能發生，且維持電漿所需的能量，則由因離子轟擊所產生的二次電子所供應。[28]

### 3-2 電漿對表面的效應

在電漿中由於能量的提供使得氣體分子被游離或激發，造成自由基與離子產生反應，而電漿對表面的影響概分成物理性與化學性兩個部分。

#### 3-2-1 電漿對表面的物理效應

當粒子打到表面的時候會產生能量傳遞的效應，包含有動量、內能及動能，這些效應對表面的性質會有著不同的影響，其中離子轟擊表面可以簡單歸納如下：

(一)離子反射或中和，再撞擊的過程中也可能有內能傳送，此效應可



能引起表面能量累積，使得表面溫度上升或是二次電子的發散。

(二)離子植入：取決於離子的入射能量與固體表面性質，指足夠能量之離子可以被埋入表面  $\text{\AA} \sim \mu\text{m}$  深的地方，其結果會造成表面結構或化學組成改變，此改變包含缺陷濃度、電性的變化，甚至於表面硬度之性質改變。

(三)濺射效應：當離子撞擊是以動能方式傳遞能量時，就會有濺射出現，即離子經過一連串動能、動量傳遞後，原子或原子團被擊出而打出表面，其效應受物質表面之本質與離子入射能量的影響，一般而言，離子入射能量越大，效應也越大。

(四)再濺射效應：當離子把已沉積成膜的成份再濺射出來時稱之為再濺射，此為物理效應，因此固然會減低鍍膜速率，但卻會有將薄膜表面平坦化的效果，因此薄膜親疏水性與光學特性皆會受影響。

離子撞擊的多寡，是電漿操作條件選定的重要依據之一。壓力、氣體的選擇、電力、電極板面積比，及所使用的 RF 頻率，均對電漿裡所衍生的離子轟擊有所影響。基本上，影響離子轟擊程度多寡的主要變數有兩個，一個為離子在電場內的密度，或稱離子密度(ion density)，一個為離子在電漿裡所獲得的能量，或稱離子能量(ion energy)。表 3.1 為壓力與頻率的變化對電漿的離子密度及離子能量的影響趨勢。以壓力降低一項為例，當電漿的操作壓力降低之後，因為粒子的平均自由徑增長，碰撞頻率下降，所以離子的密度也就跟著降低。但是因為平均自由徑增長，所以離子在電場內所獲得的能量也就比較高。

對基材的前處理是離子轟擊的物理效應之一，純粹就物理效應而言，離子轟擊基材表面可以清除那些吸附在表面的分子並清除氧化

層，使被覆蓋的原子或分子裸露出來，有助於薄膜與基材直接產生鍵結，大幅強化薄膜的附著性。此外也可利用較高之偏壓將成長之薄膜的離子植入基材表面，形成過渡層，以改善附著性。

### 3-2-2 電漿對表面的化學效應

電漿中的活性成份、電子與紫外線也會對薄膜及基材的性質產生影響，這些影響大部分是屬於化學性的，下面就分別介紹：

- (一)質量損失及表面輪廓之變化：由物理效應知道電漿中的離子會以濺射方式侵蝕表面，此外，電漿中的活性成份也會對表面產生化學侵蝕，因此當電漿中的活性成份到達表面時，就會攻擊表面分子或原子而產生氣態化合物，表面型態的改變會影響到表面各項性質，包括有粗糙度、氣體透過率、表面自由能...等等
- (二)表面產生新的官能基：為電漿進行表面處理所產生的重大效應之一，當電漿中的活性成份攻擊表面時，會與表面原子或分子產生反應，因此可能會在表面生成各式之化學反應物、官能基。因此文獻上有許多的研究去利用適當之控制以配合應用上的需求，而導入各種官能基。
- (三)紫外光的影響：紫外光的穿透能力比電子或離子都來的強，不只會影響到薄膜的品質也會影響基材的性能，特別是對高分子基材，因為高分子受到紫外光照射會活化分子，這些活化成份的產生會引起高分子基材作進一步的交鏈劣化的反應，交鏈反應可以在基材與薄膜間形成一層硬化層，被認為可以提高薄膜之附著性。但過度的暴露於電漿中所引起的反應會產生劣化層，則反而會使得附著性下降，因此有必要控制時間適度的有助於引起交鏈反應。

(四)電子照射效應：電子是電漿中穿透能力僅次於紫外光的，但其吸收率更高，電子照射所引起之效應相當於離子轟擊加紫外光的效果，與前幾項一樣皆會在表面形成活性物質，使表面分子可以與其他分子再繼續產生鍵結。而其與紫外光相同，會在離基材表面比較深的地方產生劣化及交鏈反應。故電子活化表面的能力對電漿聚合技術是相當重要的[29]。

### 3-3 附著力的定義

所謂的附著力，是表示薄膜以多大的強度附著在基材上。附著力可分為兩種，基準附著力和實際附著力。所謂基準附著力是在薄膜與基材完全接觸時，在界面處的結合力。這種結合力主要是離子鍵、共價鍵、金屬鍵、氫鍵和凡得瓦鍵等。

實際附著力是由實驗求得的，也稱為附著強度。實際附著力用兩種形式來表示，一為剝離基材上單位面積薄膜所需的力，一為剝離薄膜所需的能量，即力與能量。由於不知道力的分佈情況，所以難以進行力和能量的換算，因此只有根據所採用的量測方法，取其中的一種表示附著力。

### 3-4 薄膜的附著類型

在薄膜沉積的過程中，會因所使用的材料和沉積方法的不同，薄膜附著的類型亦會有所不同，一般來說可分為以下四種：簡單附著、擴散附著、通過中間層附著及通過宏觀效應附著，各種附著的類型如圖 3.5 所示。

#### 3-4-1 簡單附著

簡單附著是指薄膜和基材間形成一個很清楚的分界面，此種附著

是由兩個接觸面間互相吸引所產生的，其附著能在數值上等於分開兩單位附著面所需作的功：

$$W_{fs} = E_f + E_s - E_{fs} \quad (3.6)$$

上式中， $W_{fs}$ 表示分開兩單位附著面所需做的功， $E_f$ 、 $E_s$ 分別為薄膜與基材的表面能， $E_{fs}$ 是指薄膜與基材間的介面能。當兩個相似或相容的表面互相接觸時，由於之間的界面能很小，所以此時的附著力很大，薄膜的附著狀態就會比較佳，反之，當兩個不相似或不相容的表面接觸時，其之間的介面能較大，所以此時的附著力會較小，薄膜的附著能力相對的較差。若此種附著是單純的物理附著，則薄膜與基材間的結合力便是凡得瓦力。

#### 3-4-2 擴散附著

擴散附著是由兩個固體間相互擴散或溶解，導致在薄膜與基材間形成一個界面不明顯的區域，主要的方法有基材加熱法、離子注入法、離子撞擊法和電場吸引法。因為擴散附著是單純物理附著中的一種，而擴散附著之所以能增加介面之間的附著力，主要是因為薄膜與基材間的接觸面積增大了，或可能是由於薄膜原子在基材內有較低的位能。

#### 3-4-3 通過中間層附著

通過中間層附著是在薄膜與基材介面間形成一化合物中間層而產生附著力，此中間層可能是只含一種化合物薄膜，也可能是含多種不同的化合物薄膜，這些化合物可能是薄膜與基材中的元素所形成的，也可能是其組成成分與環境氣氛所化合成之薄膜，或是兩種情況皆發生。由於含有一層中間層，所以此種附著方式沒有一個單純的分界面。在薄膜製造過程中，反應器中因不同的需求而含有不同的氣



氮，而使得中間層會跟著出現不同的化合物。要生成中間過渡層通常採用易於氧化的金屬（如 Ti、Cr、Mo、Ta），其方法是先在基材上沉積一層此類活性金屬或是其氧化物的薄膜，然後在其上繼續沉積所需之薄膜。由於此類金屬的氧化物形成熱很大，或者是說形成自由能很低，所以它們容易從基材中奪取氧以形成氧化物，進而形成化合物中間層。

#### 3-4-4 通過宏觀效應附著

通過宏觀效應來增強附著力最明顯的例子，就是機械鎖合和雙層電吸引，機械鎖合屬於一種宏觀的機械作用，當基材上有微孔或微裂時，在沉積薄膜的過程中，就會有入射原子進入這些微孔或微裂縫中，形成薄膜與基材間的機械鎖合，當外力要使薄膜自基材上剝離時，薄膜中部分區域會產生阻礙作用，如果基材表面上的微孔或微裂縫，能依靠此鎖合作用，便能顯著的改善薄膜的附著性能。

#### 3-5 附著力的性質

依據薄膜對基材的附著性質可區為三種作用力：凡得瓦力、化學鍵結力和靜電力，除此之外，有些薄膜還有氫鍵結合或是純粹的機械鎖合，其中以凡得瓦力是最普遍存在的。

凡得瓦力是由於兩個物体的原子之間相互極化而產生的，與靜電力相比是一種短程力，但與化學鍵結合力相比，又屬於一種長程力。由於有各種薄膜和機板材料，所以有多種薄膜與基材的組合，因此薄膜附著力中的凡得瓦力有相當大的變化範圍，其相交作用能約為 0.04 ~ 0.4eV。

化學鍵結力是指在薄膜和基材間形成之化學鍵的結合力。化學鍵有三種類型：金屬鍵、共價鍵和離子鍵。其產生的原因是有的價電子

不再為原來的原子所獨有或者所據有，也就是說有的價電子產生了轉移。由於這個原因，化學鍵結力是短程力，其鍵結能約為  $1.2\sim 11\text{eV}$ 。在薄膜與基材間的界面，化學鍵結力並不是普遍純在的，只有在此界面產生了化學鍵，形成化合物，才具有這種鍵結力。

要在薄膜與基材之間產生靜電吸引力，必須在其界面兩邊累積空間電荷，產生空間電荷的原因有很多種，較普遍的是由於薄膜和基材兩種材料的費米能階不同，所以在他們緊密接觸之後，彼此之間產生了電子轉移，結果在界面兩邊累積起不同的電荷，形成雙電層，產生靜電吸引力，增強薄膜的附著力。

氫鍵的本質是離子性的靜電吸引，因而鍵結力較弱，其鍵結能小於  $0.5\text{eV}$ 。這種鍵結存在於電負性很強的原子(如 F、O、N)之間，因此此種鍵結力並不是普遍存在的。

### 3-6 影響附著力的因素

影響薄膜附著力的因素很多，其中主要的有：材料性質、基材表面狀態、基材溫度、沉積方式、沉積速率、沉積氣氛及中介層的添加等，凡是影響薄膜原子和基材原子相互擴散和形成鍵結的因素都會影響附著力。

薄膜材料的影響很大，對簡單附著來講，利用表面能量小的薄膜材料覆蓋在表面能量大的基材上，會產生很好的浸潤性，通常高分子材料的表面能量一般較小，金屬的表面能量一般較大，因此把金屬沉積在分子基材上是極其困難的。為了在這種基材上沉積出附著較佳的金屬薄膜，需要對基材表面進行活化處理，如離子撞擊，以提高其表面能量。此外要使薄膜附著性佳需要選用合適的基板材料，使得基材能與薄膜材料或其氧化物、氮化物、硫化物等形成合適的化學鍵。

基材表面的狀態對薄膜附著力之影響也是很大，若基材不經過清潔處理，在其表面上可能因吸附氣體，或是油污分子層而留有一污染的吸附層，而此吸附層會使基材表面的化學鍵達到飽和，導致沉積的薄膜附著力很差，所以為了提高其附著性，在薄膜沉積前需先對基材進行徹底的清潔。

在薄膜沉積過程中，提高基材的溫度，有利於薄膜和基材間的原子擴散，並且還會加速其化學反應，使其易於形成擴散附著和中間層的附著，增強薄膜的附著力。但另一方面，若基板溫度過高，會導致薄膜晶粒粗大，且會增加薄膜間的熱應力，進而影響到薄膜的其他性能，因此在沉積薄膜時，不能過度提高基材的溫度。

沉積方式對薄膜附著力的影響非常明顯，對於相同的薄膜基材組合，用濺鍍法沉積之薄膜一般比蒸鍍法方式沉積之薄膜的附著性佳，這是因為濺鍍時往往有高能粒子轟擊基材表面，有利於排除表面吸附的惰性氣體，增加表面活性，除此之外，高能粒子的轟擊還有利於原子的擴散，隨著濺鍍偏壓的提高，電漿中的高能粒子增多，薄膜的附著力會顯著增強。

沉積速度增大，表示單位時間內入射的原子數目增多，因而相對減少了鍍膜真空腔體中殘留氧分子入射的機率，使得薄膜與基材界面上生成的氧化物中間層減少，導致薄膜附著力下降。除此之外，高速沉積的薄膜結構疏鬆，內應力較大，也會導致附著性變差。

在沉積薄膜時，若是入射原子對基材表面斜射，會產生柱狀結構薄膜，出現陰影效應，高起的晶粒遮住了相鄰晶粒，使其不能正常生長，進而使薄膜結構疏鬆，產生眾多的微孔，附著性能因此變差。

沉積氣氛對薄膜附著力的影響，主要發生在薄膜的成長初期，在這期間，若鍍膜的真空腔體內有一定量的殘留氧氣或水蒸氣，氧和水

蒸氣將與入射的原子相化合，生成氧化物中間層，進而增強薄膜的附著力。

在薄膜沉積完後，若氧從外部或薄膜和基材內部繼續向薄膜和基材間的界面擴散，則該界面隨著時間的發展，將繼續發生氧化，使附著力逐漸增強，一直到達其強度飽和值，這種現象被稱為附著力的時間效應[30]。

### 3-7 表面能分析

表面能是一種原子與原子間鍵結強度的形成，其強度是由原子表面各種不同結合鍵結所疊加而成，影響表面能的因素很多，較重要的有以下幾個：1.水的吸附；2.表面的污染尤其是來自大氣的碳氫化合物；3.表面處理的方式如電漿處理或離子轟擊等；4.表面的氧化作用；5.表面的雜質。

當固體與液體凝結相與其他相有接觸時，會有物理和化學力交互作用的產生，這種交互作用稱之為表面能或是界面能[25]。

#### 3-7-1 接觸角

當液體滴在固體表面上時，其液體與固體間之液滴外型的切線方向與固體表面的切線方向將產生一個角度，此角度即稱為接觸角，如圖 3.6 所示。而我們可以由滴定在固體表面上水的接觸角大小，判別此固體表面是為清水性或疏水性，若接觸角小於九十度為清水性，大於九十度則為疏水性。

#### 3-6-2 界面處之方位[26]

不對稱的分子在界面處有一定方位的概念已普遍被接受，方位性是以力場最少的突變原則處理。也就是說在界面的分子方位排列是要



使一相到另一相的轉移盡可能的緩和。如果我們以作用能來代替力場，這個原則也可合理的改寫成分子排列方位要使其相互作用能達到極大。根據這個原則Langmuir提出獨立表面作用原理（Principle of independent surface action），這原理是假設分子的每一部份都有一個局部表面能，兩相之間的所謂黏著功 $W_{ij}^a$ （Work of adhesion）

$$\Delta G_{ij}^a = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (3.7-a)$$

$$= -W_{ij}^a \quad (3.7-b)$$

如圖3.7所示， $W_{ij}^a$ 是將 $1\text{cm}^2$ 的i、j界面分開成為界面i與j所需做的功。若兩相均為同一種物質時，即如圖3.8中所示，則兩相之間就是為內聚功 $W_{ij}^c$  (Work of cohesion)

$$\Delta G_{ij}^c = -2\gamma \quad (3.8-a)$$

$$= -W_{ij}^c \quad (3.8-b)$$

其中 $W_{ij}^c$ 是將 $1\text{cm}^2$ 的兩個相同物質，結合在一起所需做的功。

當內聚功等於結合功時，可得

$$\Delta G_{ij}^a = \sqrt{\Delta G_i^c \Delta_j^c} \quad (3.9-a)$$

$$= -2\sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad (3.9-b)$$

$$\frac{\Delta G_{ij}^a}{\sqrt{\Delta G_i^c \Delta_j^c}} = 1 \quad (3.9-c)$$

其中i和j為兩個不同的物質 $\Delta G_{ij}^a$ 為界面相對表面自由能的變化 $\Delta G_i^c$ 、 $\Delta G_j^c$ 為i界面和j界面表面自由能的變化。

將(3.7)和(3.8)代入(3.9)式中，可以得到

$$\gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} = 2\sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad (3.10-a)$$

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad (3.10-b)$$

$$= (\sqrt{\gamma_i} - \sqrt{\gamma_j})^2 \quad (3.10-c)$$

其中  $\gamma_{ij}$  為物質 i 及物質 j 界面之界面能。

### 3-6-3 表面能之計算

在表面能強度的計算是由原子表面與相鄰原子受破壞的多種鍵結材料表面所形成的。簡單的說，表面能就是破壞固體表面間鍵結力，所需要的能量。

當液體有一個很小的位移導致覆蓋的固體表面積  $\Delta A$  改變時，伴隨表面能  $\Delta G^s$  的改變

$$\Delta G^s = \Delta A(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \Delta A \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (3.11)$$

當微小面積  $\Delta A$  趨近於零時

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G^s}{\Delta A} = 0 \rightarrow \gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (3.12)$$

上式在 1805 年由 Young 提出定性的描述，故稱之為 Young equation。

圖為其示意圖。

將(3.7)式與(3.12)式合併可得

$$\Delta G_{sl}^a = -\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (3.13)$$

上式在 1869 年由 Dupr'e 以數學的形式描述。又因為此方程式是和 Young 方程式合併而得，故又稱之為 Young-Dupr'e equation。

Fowkes 在 1964 年提出表面能  $\gamma$  是由幾種不同力所疊加而成的，可以下面的式子來表示：

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \dots \quad (3.14)$$

其中  $\gamma^d$  為分離力(dispersion)、 $\gamma^p$  為偶極-偶極力(dipole-dipole)、 $\gamma^{ind}$  為感應力(induction)、 $\gamma^H$  為氫鍵鍵結力(hydrogen bond forces)，Good 在 1992 年認為表面能還必須考慮分子間的作用，所以將 Fowkes 所提出的式子加以修正為

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3.15)$$

其中  $\gamma^{LW}$  表示 Lifshitz-van der waals 表面能，可視為  $\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{ind}$  之總和，而  $\gamma^{AB}$  表示 Lewis acid  $\gamma^+$  與  $\gamma^-$  Lewis base 表面能之結合，可視為氫鍵等表面能之綜合貢獻。

由於 Young 方程式中包含兩個未知數，因此無法量測接觸角後，直接計算得到固體表面能。而由式(3.15)可知  $\gamma$  為  $\gamma^{AB}$  與  $\gamma^{LW}$  之和，單相的表面能分量亦可表示為：

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (3.16)$$

由 Van Oss 等人於 1986 年提出一個非幾何平均的結合率方法用以計算  $\gamma^{AB}$ ，至於  $\gamma^{LW}$  分量則可視為相當於非極性物質之表面能值，即當物質為非極性時， $\gamma^{AB} = 0$ ，由式(3.15)可得  $\gamma = \gamma^{LW}$ 。

將其相位分量為兩個扼要的相位，類似於方程式(3.16)，其兩相界面方程式為：

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \quad (3.17)$$

將表面能轉換為表面自由能表示，所以也可寫成下列方程式：

$$\Delta G_{ij}^a = \Delta G_{ij}^{aLW} + \Delta G_{ij}^{aAB} \quad (3.18)$$

由方程式(3.10)轉換可得到  $\gamma_{ij}^{LW}$  組合方程式，如下所示：

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} \quad (3.19-a)$$

$$= (\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}})^2 \quad (3.19-b)$$

$\gamma_{ij}^{AB}$  值是經由結合律以及酸基-鹼基界面加以轉換推演而得[31]，如下所示：

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-}) \quad (3.20-a)$$

$$= 2(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+})(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-}) \quad (3.20-b)$$

可將上式簡化為

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3.21)$$

其中  $i$  為雙極性之物質，當  $\gamma^+$  與  $\gamma^-$  具非零時，物質為雙極性；當  $\gamma^+$  或  $\gamma^-$  為零而另一非為零時，物質為單極性；當  $\gamma^+$  與  $\gamma^-$  具為零時，物質為非極性，所以物質為單極性或非極性時， $\gamma^{AB} = 0$ 。

經由一連串繁複的推導，將極性(polar)和酸鹼(acid-base)的概念代入式(3.17)中，可以得到

$$\Delta G_{ij}^a = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (3.22-a)$$

$$= -2(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}) \quad (3.22-b)$$

將式(3.13)與式(3.22)結合可得接觸角方程式：

$$\Delta G_{sl}^a = -\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (3.23-a)$$

$$= -2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (3.23-b)$$

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (3.23-c)$$

若由三個已知表面能分量的液體  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  滴在固體  $S$  上，並分別形成非零的接觸角，將這些參數一一代入式子(3.23-c)可得三個聯立方程式(3.24)(3.25)(3.26)，再解此聯立方程式即可得到固體  $S$  的表面能分量  $\gamma^{LW}$ 、 $\gamma^+$  與  $\gamma^-$ 。

$$\gamma_{l_1}(1 + \cos \theta_1) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{l_1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{l_1}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_1}^+}) \quad (3.24)$$

$$\gamma_{l_2}(1 + \cos \theta_2) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{l_2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{l_2}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_2}^+}) \quad (3.25)$$

$$\gamma_{l_3}(1 + \cos \theta_3) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{l_3}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{l_3}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{l_3}^+}) \quad (3.26)$$

將所求到之固體表面能分量  $\gamma_s^+$  及  $\gamma_s^-$  代入式(3.21)可得  $\gamma_s^{AB}$ ，再將另一個表面能分量  $\gamma_s^{LW}$  與此  $\gamma_s^{AB}$  代入式(3.16)即可求的固體的表面能  $\gamma_s$ 。

### 3-7 田口法

#### 3-7-1 田口方法之介紹[35]

田口實驗計畫法 (Taguchi method) 是日本田口玄一博士於1950



年代發展起來的統計實驗設計法，是一種簡單的工程技術，利用極少的實驗次數，獲得真正有效的穩健性開發改善，這個方法成功地應用在日本工業製造及產品品質改善。1970 年初期，田口法開始傳入美國，但是直到1980 年美國工業界才大量採用此理論。國內曾在1960 年引入此法，但在近幾年才在工業界流行。田口法是以實驗的手段來決定設計參數。此處的設計參數可能是生產製程參數，或者是產品的設計參數。為了減少實驗的次數，田口法依控制因子 (Control Factor) 及其水準 (Level) 的數目選用適當的直交表。透過直交表實驗的統計分析，配合上S/N比得到最佳的參數設計。田口法的概念所強調是以低成本的元件、物料及製程達到高品質產品，因此田口法被廣泛使用於工業界上。

### 3-7-2 田口法應用之流程

田口法應用於氫電漿處理參數設計之步驟如下：

- 一、選定品質特性，本文所要選定的品質特性，為金膜與矽基材界面附著力的大小。
- 二、判定品質特性的理想機能，亦即品質特性之理想值。
- 三、列出所有影響品質特性的因子，即列出所有可能影響實驗結果的變因。
- 四、從所有因子中決定控制因子(control factors)，並訂出每個控制因子的水準，控制因子即是在實驗中，可經人為的操作來控制其量或程度的因子。
- 五、依其控制因子的數目及水準選用適當的直交表，並安排完整的實驗計畫。
- 六、執行實驗，並紀錄各個實驗的數據。

七、資料分析，求出平均值、S/N 比及回應圖。並由所得到的資料決定出最佳化的設計參數使品質特性達到我們的目標。

八、對最佳化的設計參數做確認工作，已決定是否推廣至生產線上量產用。

若有必要，可以回到步驟一，更進一步地改善品質及性能，直到達到最佳的產品品質及性能為止

### 3-7-3 直交表

直交表係由田口博士所提出，其提出直交表之目的在於利用最少的實驗去求得所要的結果。直交表的表示法定為 $L_a(b^c)$ ，其中L表示拉丁方格（Latin square；直交表的起源）之代號，a為所需執行的實驗組數（直交表的列數），b 為各因子的水準數，c則表示直交表的行數。透過直交表能輕易地配置因子及其水準數。

使用田口直交表，依設置的參數條件規劃，可以在最少的實驗次數下，很容易找尋到各個因子對品質之影響程度，然後針對主要影響因子加以修正即可得到所要的結果。

### 3-7-4 S/N 比及回應圖

S/N 比即信號/雜音比，原是通信方面Signal(信號)對Noise(雜音)的比，被用來比較通信品質的好壞，即信號雜音比，也就是所謂的訊噪比，S/N比是屬於機能上的品質，係指測定方法、試驗方法與分析方法的精密度而言，在田口法中則是用以判斷品質之標準，S為信號因子，N為雜音因子，S/N比值愈大則輸出效果愈好，亦即品質愈佳。在田口法中，S/N比定義如下：

$$S/N \text{ 比} = \eta = \log_{10} \left( \frac{\text{有用的信號}}{\text{有害的信號}} \right) dB \quad (3.27)$$

上式為田口S/N比的基本型式。品質特性依理想機能的不同可分為三種，望大、望小與望目三種，分別由不同公式表示。本文中所討論之附著力則為望大。

1.望目特性(Nominal-the-better)：品質特性有一目標值，其最佳值與目標值一致。

$$S/N = 10 \log_{10} \left( \frac{\mu^2}{\sigma^2} \right) \quad (3.28-a)$$

$$\text{其中 } \mu = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (3.28-b)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \mu)^2}{n-1} \quad (3.28-c)$$

2.望小特性(Smaller-the better)：品質特性為連續且非負值，其最佳值為零。

$$S/N = -10 \log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3.29)$$

3.望大特性(Larger-the-better)：品質特性為連續且非負值，愈大愈好，其最佳值為無限大。

$$S/N = -10 \log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (3.30)$$

在各式中， $y_i$  為品質特性，即實驗所得之值，本文為刮痕試驗之臨界載重， $n$  為每組實驗之實驗次數， $\mu$  為實驗之平均值， $\sigma^2$  為實驗值之變異量。

一般而言，不論望大、望小或望目等品質目標，決定最佳水準組合必須取決於S/N比，從S/N回應圖中即可找出每個因子S/N比最高之水準，進而求得最佳化參數之組合。