

利用原子力顯微鏡探討薄膜之表面自由能性質研究

Surface free energy of thin films investigated using Atomic Force Microscopy

Chen-Cheng Sun (孫承正)¹, Shu-Ling Lee (李淑齡)², Chia-Rei Tao (陶家瑞)³,
Kun-Hou Liao (廖坤厚)⁴, Ming-Kang Chang (張銘康)⁵

¹ 空軍航空技術學院軍事氣象系助理教授 ^{2,3} 空軍航空技術學院軍事氣象系講師

⁴ 空軍航空技術學院軍事氣象系系主任 ⁵ 空軍航空技術學院副校長

^{1~4} Department of Military Meteorology, Air Force Institute of Technology, R.O.C.

⁵ Air Force Institute of Technology, R.O.C.

摘要

在產業界有關射出成型的模具元件須具有耐磨耗、耐腐蝕與抗沾黏(低表面自由能)之性質。尤其針對半導體 IC 封裝的過程中，封膠成形時，封膠材料 (Epoxy Molding Compound, 簡稱 EMC) 在模穴內包覆電子晶片並加熱熟化至一定程度後，封膠在成形硬化過程與模具的接觸界面會產生黏著現象，稱為黏模效應。當半導體 IC 封膠模具在使用操作多次後，必須要費時來清理模具，否則不乾淨的模具將會使 IC 產品的良率大為降低。所以在生產線上的沾黏問題一直困擾著 IC 封裝業者，因為封膠常殘留在模具內，對於下一次在封膠時，造成 IC 元件膠體的損傷，因而產生封膠不良如斷線等現象。發展具有低表面自由能與抗沾黏能力的功能性薄膜材料作為 IC 封裝模具表面披覆的工作層，期能增加模具之操作性，這將是刻不容緩且極為重要之解決方法。利用原子力顯微鏡探討薄膜的表面粗糙度與表面自由能性質，並了解兩者之間相互之關係，將有助於開發具有抗沾黏薄膜，這對於半導體 IC 封裝產業界將有所貢獻。

關鍵字: 表面自由能、表面粗糙度、原子力顯微鏡

Abstract

Semiconductor IC packaging molding dies require wear resistance, corrosion resistance and non-sticking (with a low surface free energy). The molding releasing capability and performance are directly associated with the surface free energy between the coating and product material. The serious sticking problem reduces productivity and reliability. Depositing coatings using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, and characterizing their surface free energy are the main object in developing a non-stick coating system for semiconductor IC molding tools. The surface free energy and the surface roughness of the coatings were investigated by atomic force microscopy (AFM). The experimental results showed that the lower surface roughness show the lower surface free energy. The low surface free energy coatings have the potential as working layers for injection molding industrial equipment, especially in semiconductor IC packaging molding applications.

Key Words: Surface roughness, surface free energy, Atomic Force Microscopy

一、前言

研究固態物質的表面自由能議題在純科與應用科學的領域有極廣泛的範圍與重要性。諸如：潑水性與自我清潔能力的植物、土壤潑水性質、潑水性玻璃、人類皮膚、織品物、牙菌沾黏、藥物吸收、煤灰污染、切削工具、晶體沉積、射出成型射出成型等與表面自由能均有密切之關係[1~16]。本文針對 IC 封裝模具須具有耐磨耗、耐腐蝕與抗沾黏(低表面自由能)之性質做研究。傳統的模具保護層是利用電鍍硬鉻，由於環境環保因素的考量與抗沾黏能力不佳既高表面自由能等因素，下一代封裝模具的保護層將是以真空鍍膜為主，這些功能性的薄膜相較於電鍍硬鉻將有較優的抗磨耗、抗氧化與抗沾黏能力。在半導體 IC 封裝產業界對封裝材料與模具表面界面所面臨的沾黏效應問題，利用封閉式非平衡磁控濺鍍法，開發一項具有抗沾黏能力與低表面自由能的功能性薄膜，並以原子力顯微鏡量測表面粗糙度來探討表面自由能，以期能開發出具有低表面自由能之薄膜，應用在封膠模具的披覆層，增加模具的脫模能力，延長模具的清洗週期與使用壽命，增加 IC 產品的良率與生產率。另一方面，了解有關表面自由能對於表面粗糙度的相互關係，以期日後處理有關材料之表面自由能問題時，作為表面自由能的概念與計算之基石，這也是本文的核心價值所在。

二、理論背景

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM, 圖 1)於一九八五由 Binning 和美國史丹福大學的 Quate 兩人所發明，利用

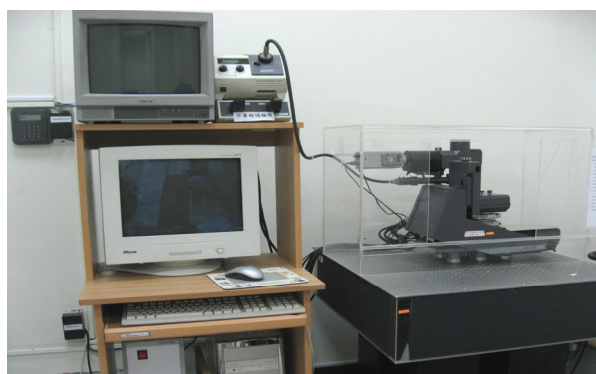


圖 1 原子力顯微鏡設備

一根探針掃描待測試片的表面，當探針接近待測試片時，探針與試片之間產生原子產生的凡得瓦交互作用力(van der Waals Force)，其作用力與距離有關，當兩原子很接近時，因電子雲之間斥力作用大於原子核與電子雲之間的吸引力，整個淨力的表現為斥力，反之當兩原子很遠離時，整個淨力的表現為吸引力。其能量與作用力表示如方程式 (1) (2)式[17]

$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad (1)$$

$$F = \nabla U \quad (2)$$

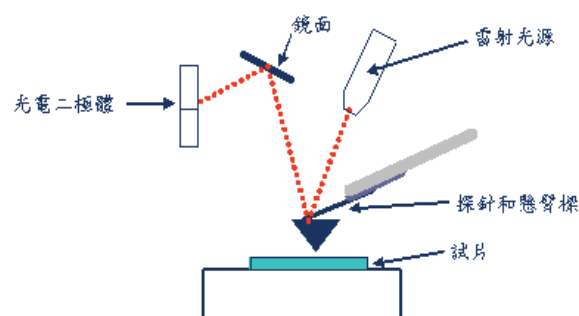


圖 2 原子力顯微鏡操作示意

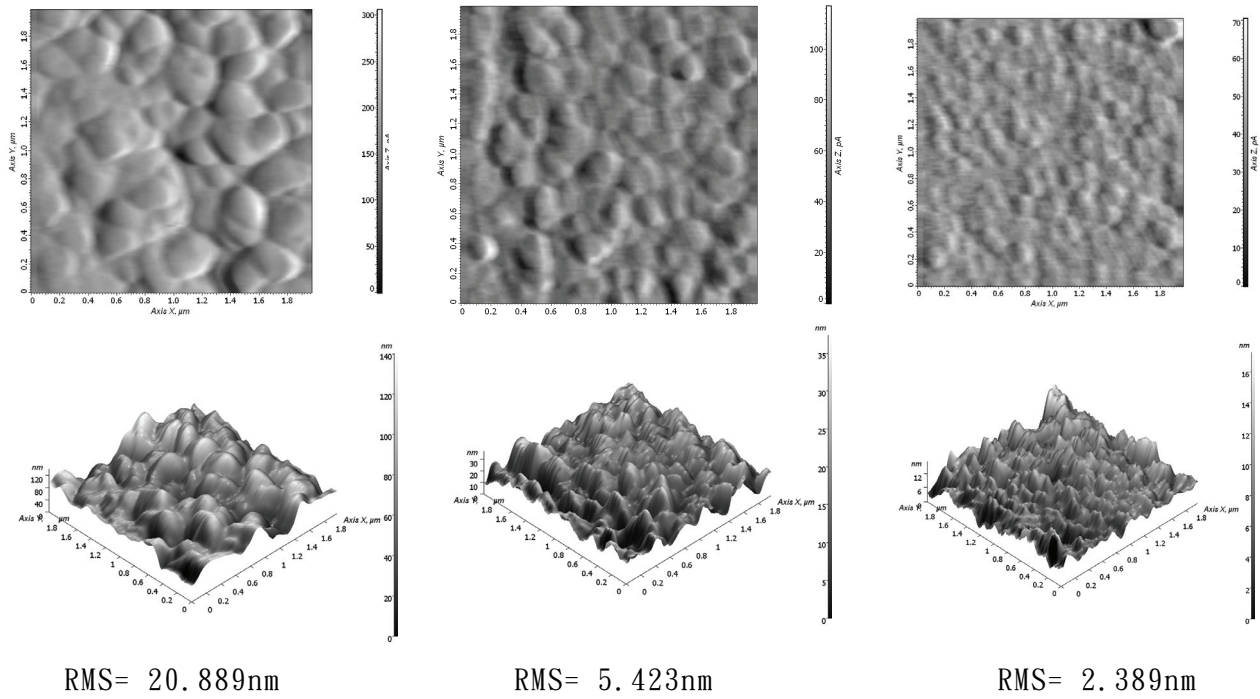


圖 3 利用原子力顯微鏡量測薄膜二維與三維表面地貌

F: 凡得瓦力 (沾黏力)

A, B, n : 常數

U: 能量

r: 距離

表面粗糙度為原子力顯微鏡最常見的量測資訊，探針掃瞄每一次讀取頭的接觸面積屬於奈米級，故此法屬於奈米級表面自由能之量測方法。以 AFM 的運作原理，我們可以推導表面粗糙度與表面自由能之間的關係，當懸臂樑上的探針接近試片表面時，凡得瓦力開始作用，因而可以設定固定探針擺動的振幅，所以試片與探針之間高度差的訊號正比於受力大小，這個訊號表示表面粗糙

度值(Root-Mean-Square，

RMS)，它也可以被用來量測表面自由能的另一個數據訊號。所以表面粗糙度與表面自由能之間關係可寫成方程式 (3) 式[18,19]。

$$\gamma_s = W = \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i = \frac{1}{N} \vec{F}_c \cdot \sum_i^N \vec{r}_i \sim F_c R_{rms} \quad (3)$$

γ_s : 表面自由能；在 AFM 探針上沾黏作用力對試片表面所做的平均功

W: 平均功

→

$\vec{r}_i$: 位移向量

F_i : 沾黏作用力為彈簧常數與位移高度乘積表示

$$\text{RMS: } R_{\text{Root Mean Square}} = \sqrt{\frac{\sum_i^N \vec{r}_i^2}{N}} \sim \frac{\sum_i^N \vec{r}_i}{N} \quad (4)$$

表面粗糙度；探針到試片表面的高度

N: 樣本次數

最後我們可以從 (3) 式得出一個相對線性近似的關係方程式 (5) 式，根據方程式 (5) 式，得知表面粗糙度 (RMS) 的增加導致

表面自由能 (SFE) 的增加。

$$\gamma_S \sim F_C \cdot R_{rms} \quad (5)$$

圖 3 即為實際之案例，(RMS=20.889 nm) > (RMS=5.423nm) > (RMS=2.389nm) 推知

$$\gamma_{RMS=20.889nm} > \gamma_{RMS=5.423nm} > \gamma_{RMS=2.389nm}$$

若我們想要求出表面粗糙度與表面自由能的絕對關係式，則須配合一組已知的表面粗糙度與表面自由能數據值 ($RMS_0, RMS_1; \gamma_{S_0}, \gamma_{S_1}$) 即可。其計算方法如下公式所示：

$$m = \frac{\gamma_{S_1} - \gamma_{S_0}}{RMS_1 - RMS_0} \quad (6)$$

$$\gamma_{S_x} = m \cdot (RMS_x - RMS_0) + \gamma_{S_0} \quad (7)$$

γ_{S_x} ：未知的表面能值 (輸入的數據)

RMS_x ：表面粗糙度 (從 AFM 得之的輸入數據)

$\gamma_{S_0}, \gamma_{S_1}$ ：已知的表面能值

RMS_0, RMS_1 ：已知的表面粗糙度

所以只要試片經過 AFM 掃描得知表粗糙度值(RMS)即可推知表面自由能值(SFE)。此方法與 Derjaguin-Muller-Toporov(DMT)

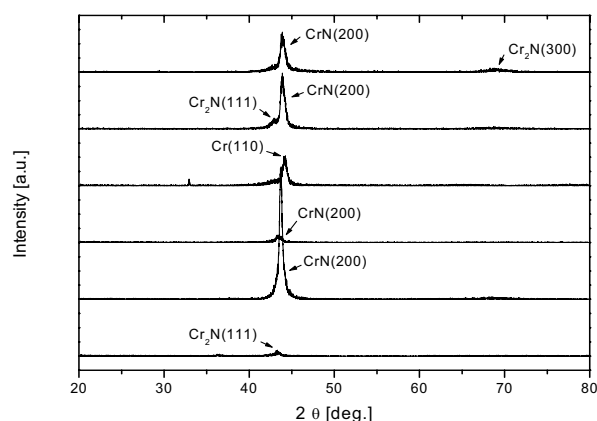


圖 4 CrN_x 薄膜的 X 光繞射

理論和 van-Oss-Chaudhury-Good 理論計算表面自由能有異曲同工之妙[20,21]。

三、實驗

3.1 基材

本實驗主要使用的基板材料為矽晶片 Si(100) 與高速鋼(M2)。試片前處理部分：首先，先將矽晶片以鎢鋼刀分別裁成 1cm×1cm 及 3cm×5cm 的大小，而高速鋼大小為 3cm×3cm×0.4cm (機械拋光)，試片均以清潔劑清洗表面油漬，再分別以丙酮、酒精在超音波震盪機中清洗十分鐘，最後以 Ar 氣體的氣槍吹乾，之後放置真空腔體內進行濺鍍。

3.2 鍍膜程序

本研究利用封閉式非平衡磁控濺鍍設備沈積氮化鉻 (CrN_x) 抗沾黏薄膜，在鍍膜過程中，藉由改變靶材的電壓與反應氣體氮氣流量控制來觀察對於薄膜的表面自由能的影響。鍍膜步驟如下：

a. 基材前處理部分

b. 清潔腔體：清理濺鍍機真空腔體，置入試片。

c. 抽氣過程：先以機械幫浦粗抽至 3×10^{-3} torr

後，再啟動擴散幫浦抽至真度達 10^{-4} torr 後，開始濺鍍。

d. 濺鍍時間：90 min (膜厚範圍 2~3 μ m; 利用 α -step 500 儀器讀取)。

f. 濺鍍薄膜中界層(Interlayer)所須時間為 30 min，濺鍍薄膜表面鍍層(Surface coating)所須時間為 60 min，鍍膜試片為 CrN_x 薄膜。

3.3 鍍膜的表面粗糙度(Root mean square surface roughness, RMS)

二維與三維的表面形貌(Surface topography) 是以原子力顯微鏡 (SOLVER P7LS, Scanning Probe Microscope) 分析，並求取表面自由能之關係。

操作條件如下：

a. 以半接觸方式(Tapping mode)操作

b. 探針：矽探針

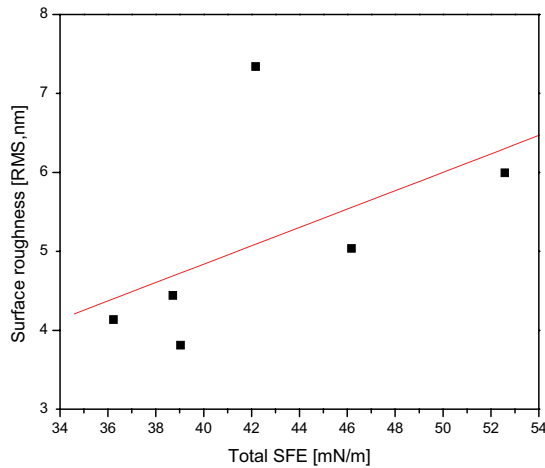


圖5 CrN_x 薄膜的表面粗糙度對表面自由能

呈線性正比關係

c.掃描速度: 1.2 Hz

d.掃描面積: $2 \times 2 \mu m$

四、結果與討論

試片經AFM掃描讀取後得知試片的表面形貌與表面粗糙度。 CrN_x 薄膜系統其表面粗糙度值大小遵循下列排列關係： $CrN(200) < CrN(200) + Cr_2N(111) < Cr_2N(111) < Cr(110)$ 。 CrN_x 薄膜的優選方向是由X光量測而知，如圖4所示。圖5表示表面粗糙度(經AFM量測)與表面自由能(經接觸角量測並由Owens-Wendt geometric mean approach計算)呈線性關係，與AFM量測原理推導一致。而從材料原子排列結構而言，CrN與 Cr_2N 都能形成最密堆積故具有低表面自由能。

AFM量測原理之物理意義可推知 $\gamma_s \sim F_c \cdot R_{rms}$ ，表面自由能對表面粗糙度呈線性正比關係。較低的表面粗糙度意謂著有較低的表面自由能。實驗的結果如圖5所示附合上述之關係。

試片經AFM掃描讀取後得知試片的表面形貌與表面粗糙度。表面粗糙度與表面自由能的絕對關係，在 CrN_x 薄膜系統中由(6)式得知斜率 $m=8.795$ ，可得方程式(8)作為往後直接X光繞射經由表面粗糙度計算得知表面自由能。

$$\gamma_{s_x} = 8.795(RMS_x - 4.136) + 36.23 \quad (8)$$

從(8)式可了解有關 CrN_x 薄膜系統表面自由能對於表面粗糙度的相互關係，以期日後處理有關薄膜材料之表面自由能問題時，作為表面自由能的概念與計算之方法。

五、結論

薄膜表面自由能值受薄膜的表面粗糙度影響。薄膜表面粗糙度的增加使得薄膜表面自由值具有增加之傾向。經由AFM對薄膜試片掃描讀取表面粗糙度值，可說是對試片之表面自由能奈米級的量測方法。 CrN 薄膜呈現最低的表面粗糙度值，分別為4.1、4.6與5.3 nm，它們意謂著具有最低的表面自由能。

六、參考文獻

1. C. Neinhuis, W. Barthlott, "Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", *Annals of Botany* 79 (1997) 667-677.
2. S.H. Doerr, R.A. Shakesby, R.P.D. Walsh, "Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance", *Earth-Science Reviews* 51 (2000) 33-65.
3. B.S. Hong, J.H. Han, S.T. Kim, Y.J. Cho, M.S. Park, T. Dolukhanyan, C. Sung, "Endurable water-repellent glass for automobiles", *Thin Solid Films* 351 (1999) 274-278.
4. T. Yoneda, T. Morimoto, "Mechanical durability of water repellent glass", *Thin Solid Films* 351 (1999) 279-283.
5. A. Mavon, D. Redoules, P. Humbert, P. Agache, Y. Gall, "Changes in sebum levels and skin surface free energy components following skin surface washing" *Colloids and Surface B: Biointerfaces* 10 (1998) 243-250.
6. A. Mavon, H. Zahouani, D. Redoules, P.

- Agache, Y. Gall, P. Humbert, "*Sebum and stratum corneum lipids increase human skin surface free energy as determined from contact angle measurements: A study on two anatomical sites*", Colloids and Surface B: Biointerfaces 8 (1997) 147-155.
7. M. Espinosa-Jimenez, E. Gimenez-Martin, A. Ontiveros-Ortega, "*Effect of a cationic dye on the surface free energy of leacril fabric*", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 136 (1998) 159-167.
8. S.D. Knorr, E.C. Combe, L.F. Wolff, J.S. Hodges, "*The surface free energy of dental gold-based materials*", Dental Materials 21 (2005) 272-277.
9. F. Mabboux, L. Ponsonnet, J.J. Morrier, N. Jaffrezic, O. Barsotti, "*Surface free energy and bacterial retention to saliva-coated dental implant materials-an in vitro study*", Colloids and Surface B: Biointerfaces 39 (2004) 199-205.
10. A. Said, A. Mavon, S. Makki, P. Humbert, J. Millet, "*Wettability of psoralen powders: influence of bile salts on their contact angles and surface free energy components*", Colloids and Surface B: Biointerfaces 8 (1997) 227-237.
11. K.L. Mittal (Ed.), "*The wettability of coal and its relevance to the control of dust during coal mining*", Contact Angle, Wettability and Adhesion, (1993) pp. 953-971.
12. S.G. Harris, E.D. Doyle, A.C. Vlavel, J. Audy, D. Quick, "*A study of the wear mechanisms of TiAlN and TiAlCrN coated high-speed steel twist drills under dry machining conditions*", Wear 254 (2003) 723-734.
13. S.G. Harris, E.D. Doyle, A.C. Vlavel, J. Audy, J.M. Long, D. Quick, "*Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings*" Wear 254 (2003) 185-194.
14. K.L. Mittal (Ed.), "*Fracture mechanics test for measuring the adhesion of magnetron-sputtered TiN coatings*", Adhesion Measurement of Films and Coatings", (1995) pp. 87-94.
15. M. Forster, M. Bohnet, "*Influence of the interfacial free energy crystal/heat transfer surface on the induction period during fouling*", Int. J. Therm. Sci. 38 (1999)
16. L.H. Lee (Ed.), "*Fundamentals of adhesion*", Plenum Press, New York, (1991) pp.8-14.
17. Y. Kaibara, K. Sugata, M. Tachiki, H. Umezawa, H. Kawarada, "*Control wettability of the hydrogen-terminated diamond surface and the oxidized diamond surface using an atomic force microscope*", Diamond Related Materials 12 (2003) 560-564.
18. A. Kawai, H. Nagata, M. Takata, "*Dependency of adhesion behavior on thermal stress distribution in photoresist micropatterns*", Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1020-1024.
19. C. Jacquot, J. Takadoum, "*A study of adhesion forces by atomic force microscopy*", J. Adhesion Sci. Technol. 6 (2001) 681-687.
20. B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Y.P. Toporov, "*Effect of contact deformations on the adhesion of particles*", Journal of Colloid and Interface Science 53 (1975) 2
21. W.A. Ducker, T.J. Senden, "*Measurement of forces in liquids using a force microscope*", Langmuir 8 (1992) 1831-1836.