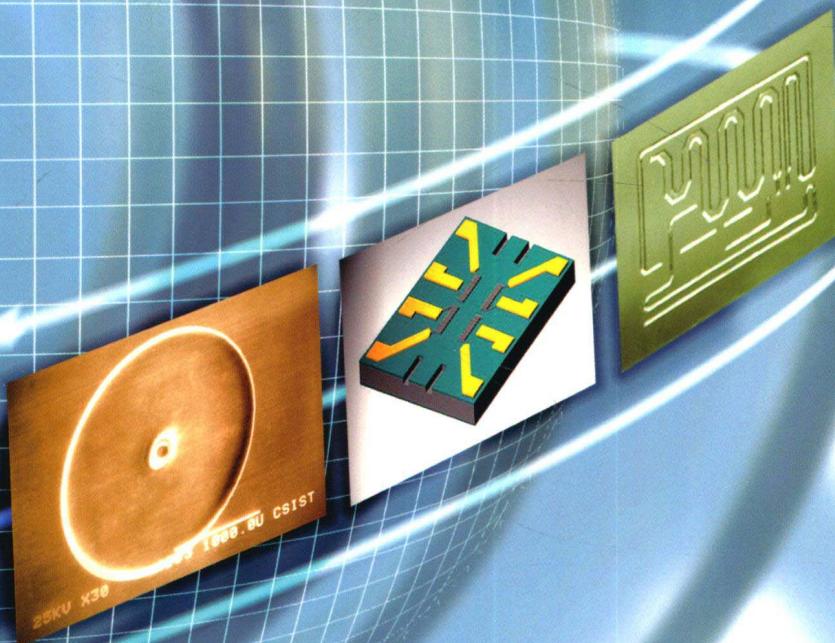


# 表面與薄膜 處理技術

第三版

柯賢文 編著



# **表面與薄膜處理技術(第三版)**

---

**柯賢文 編著**

**全華圖書股份有限公司**

## 國家圖書館出版品預行編目資料

表面與薄膜處理技術 / 柯賢文編著. --三版. --

新北市：全華圖書，2012.04

-面； 公分

ISBN 978-957-21-8475-2(平裝)

1. 表面處理 2. 薄膜工程

472.16

101006181

# 表面與薄膜處理技術(第三版)

作者 / 柯賢文

執行編輯 / 簡芸婷

發行人 / 陳本源

出版者 / 全華圖書股份有限公司

郵政帳號 / 0100836-1 號

印刷者 / 宏懋打字印刷股份有限公司

圖書編號 / 0555402

三版一刷 / 2012 年 6 月

定價 / 新台幣 450 元

ISBN / 978-957-21-8475-2

全華圖書 / [www.chwa.com.tw](http://www.chwa.com.tw)

全華網路書店 Open Tech / [www.opentech.com.tw](http://www.opentech.com.tw)

若您對書籍內容、排版印刷有任何問題，歡迎來信指導 [book@chwa.com.tw](mailto:book@chwa.com.tw)

### 臺北總公司(北區營業處)

地址：23671 新北市土城區忠義路 21 號

電話：(02) 2262-5666

傳真：(02) 6637-3695、6637-3696

### 南區營業處

地址：80769 高雄市三民區應安街 12 號

電話：(07) 862-9123

傳真：(07) 862-5562

### 中區營業處

地址：40256 臺中市南區樹義一巷 26-1 號

電話：(04) 2261-8485

傳真：(04) 3600-9806

有著作權 · 侵害必究

# 序 言

英文有一句俗語：*Beauty is only skin deep*，用以諷刺美麗是非常膚淺的。一個美女的外表光鮮亮麗、皮膚晶瑩剔透是其必要之條件，但內在的才華更能長長久久、終其一生，才是最重要的實質。就材料而言，表面處理最早而且最普遍的目的在增加美觀，其次是防止腐化，然後是增進材料的用途，包括被動和主動的功能，最後一項更因科技的進展而非常多樣化，雖然技術問題均限於表面薄薄的一層，但其功能早已脫離單純的肌膚之談。此一薄層必須具有良好的附著力、均勻的材質，以及相關功能的特性等。表面處理的技術亦由簡單的粉刷，進展到化學溶液處理，然後演進到非常複雜的物理蒸鍍和化學蒸鍍，其設備價格也隨功能的多樣化呈級數的增加。隨著積體電路科技的進展，表面處理技術已不只限於表面的披覆。藉由微光影蝕刻的技術，如今已可以在基板上製造出具有主動功能的元件。更進一步的整合成一具備完整功能的感測器或制動器，即所謂的微機電系統(MEMS)。隨之而起的是藉著微電子元件及微機械元件的整合，使系統晶片化(System-on-a-chip)成為具體可行。表面處理的經濟市場，包括相關設備，每年不下千億美元，其產業分門別類，錯綜複雜，包羅萬象。同時，奈米科技已經進展成為一個非常重要的課題，由於表面積的特別突顯，它首先顯示的就是物質的表面性質遠比塊材的性質顯著而重要。在過去的研究中沒有受到應有的重視，對它的認知不夠完整，也是今後基礎科學和材料科學家努力的方向。

材料的表面問題既已發展成一非常多樣化的科技，很多出版的參考書籍，或以專題深入探討，或以工具書(Handbook)出現，不易為初學者所接受，也不適宜當教材之用。因此作者就重要的問題分成十二章討論。這十二章的結構實際上可以看成五個部份，第一部份為基礎篇，包括第一至第三章，其中第

二章討論基本的設備，包括溫度的量測及真空系統；第三章討論電漿，這些都是乾式氣相表面處理最常面臨的技術。第二部份為氣相技術篇，乃常見的乾式氣相表面處理技術，包括熱蒸鍍、濺鍍及化學氣相蒸鍍，分別置於第四、五、六章。第三部份為液相技術篇，亦即最傳統的表面處理技術，包括無極鍍、化成、取代及電鍍、陽極處理和電鑄，還有廢水處理的問題亦一併討論，它們均呈現於第七章。第四部份為薄膜篇，包括薄膜的成長及微結構、薄膜的特性及量測，它們分處於第八、九章。第五部份為前瞻篇，它們已脫離常見表面技術的章節，其中有微機電系統、奈米技術及表面的物理化學性質，分處於第十、十一及十二章。微機電系統及奈米技術乃因為半導體技術成熟後，衍生出來的新科技，一個在微米範圍，一個在奈米範圍；表面的物理化學性質則是由於上述兩種科技的發展，不能夠忽略的問題。

本書內容之編寫無意和專題或工具參考書之廣泛比擬，但精選其重要的課題，以深入淺出的方式表達，使其能成為一適宜的教材，以及在職進修之初學者參考。國內兩大輝煌的高科技產業，半導體和光電，其製程均脫離不了表面及薄膜科技的應用。期盼中的生化產業，也或多或少須借助該項科技，因此希望本書能有助於讀者的瞭解。本修正版之目的有二：(1)修正前版錯誤和不清楚的地方，(2)加強第七章液相表面處理之內容。最後，本書內容如有疏誤之處，作者衷心盼望讀者專家不吝指正。

# 編輯部序

表面與薄膜處理技術

「系統編輯」是我們的編輯方針，我們所提供之書籍，絕不只是一本書，而是關於這門學問的所有知識，它們由淺入深，循序漸進。

固體材料的表面問題既已發展成一非常多樣化的科技，很多出版的參考書籍以專題深入探討或以工具書出現，不易為初學者所接受，也不適宜當教材之用。因此作者就重要的問題分成十二章討論。這十二章的結構實際上可以看成五個部份，第一部份為基礎篇，這些都是乾式氣相表面處理最常面臨的技術。第二部份為氣相技術篇，乃常見的乾式氣相表面處理技術。第三部份為液相技術篇，亦即最傳統的表面處理技術，包括無極鍍、化成、取代及電鍍和電鑄，陽極處理實際上相等於電化學反應的化成作用。第四部份為薄膜篇，包括薄膜的成長及微結構、薄膜的特性及量測。第五部份為前瞻篇，它們已脫離常見表面技術的章節，其中有微機電系統、奈米技術及表面的物理化學性質。本書適合大學、科大、技術學院機械工程、電機、電子材料、化學工程科系『薄膜技術』課程使用。

同時，為了使您能有系統且循序漸進研習相關方面的叢書，我們以流程圖方式，列出各有關圖書的閱讀順序，以減少您研習此門學問的摸索時間，並能對這門學問有完整的知識。若您在這方面有任何問題，歡迎來函連繫，我們將竭誠為您服務。

## 相關叢書介紹

書號：0367271

書名：矽晶圓半導體材料技術  
(精裝本)(第二版)

編著：林明獻  
16K/568 頁/620 元

書號：05353

書名：奈米技術入門  
日譯：林振華  
20K/140 頁/180 元

書號：102997

書名：材料電子顯微鏡學  
(精裝本)

編著：國科會精密儀器中心  
500 元

書號：0555501

書名：LTPS 低溫複晶矽顯示器技術  
(第二版)  
編著：陳志強  
20K/464 頁/460 元

書號：10298

書名：真空技術與應用  
編著：國科會精密儀器中心  
16K/680 頁/700 元

書號：0539903

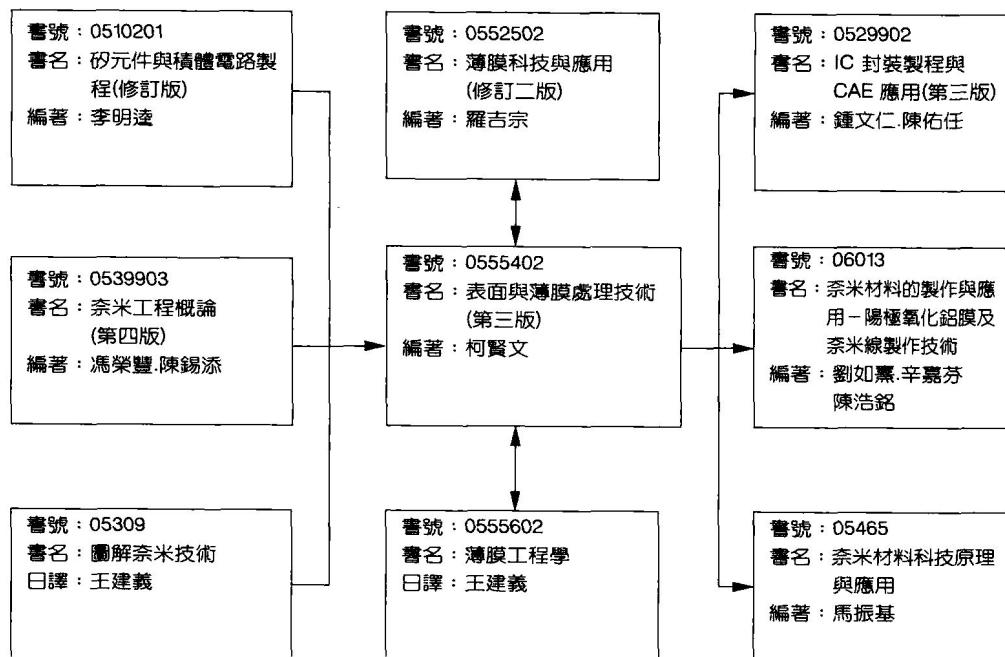
書名：奈米工程概論(第四版)  
編著：馮榮豐.陳錫添  
20K/272 頁/300 元

書號：05250

書名：超微細電子元件加工技術  
日譯：卓聖鵬  
20K/360 頁/350 元

◎上列書價若有變動，請  
以最新定價為準。

## 流程圖



# 目 錄

表面與薄膜處理技術

## 第 1 章 緒 論

一、表面處理的意義.....	1-2
二、表面處理的應用.....	1-3
三、表面處理的分類.....	1-11
四、技術選用考量因素 .....	1-15
五、結 語 .....	1-17

## 第 2 章 基本設備

一、溫度的量測.....	2-2
二、真空系統 .....	2-17

## 第 3 章 認識電漿

一、電漿的產生.....	3-2
二、電漿的特性.....	3-12
三、電漿的化學反應.....	3-17
四、電漿在表面技術上的應用 .....	3-18

## 第 4 章 物理蒸鍍

一、熱力學.....	4-2
二、氣體動力學.....	4-5

三、蒸 鍍.....	4-10
四、蒸鍍設備 .....	4-16
五、合金蒸鍍 .....	4-27
六、化合物蒸鍍.....	4-30
七、應 用 .....	4-35

## 第 5 章 濺射鍍膜

---

一、前 言 .....	5-2
二、粒子的撞擊.....	5-4
三、動能的轉移.....	5-5
四、撞擊效應 .....	5-6
五、濺射的方法.....	5-8
六、濺射係數 .....	5-9
七、濺射鍍膜技術 .....	5-13
八、靶 材 .....	5-24
九、濺鍍和熱蒸鍍的比較 .....	5-26
十、應 用 .....	5-27

## 第 6 章 化學氣相蒸鍍

---

一、前 言 .....	6-2
二、化學問題 .....	6-4
三、熱力學的問題 .....	6-10
四、化學動力學的問題 .....	6-13
五、CVD 設備及系統 .....	6-19
六、應 用 .....	6-35

## 第 7 章 液相表面處理

---

一、前 言.....	7-2
二、前處理.....	7-3
三、無極電鍍.....	7-8
四、取代反應.....	7-17
五、化成被覆.....	7-18
六、電 鍍.....	7-21
七、陽極處理.....	7-50
八、電 鑄.....	7-56
九、廢水處理.....	7-58
十、結 語.....	7-60

## 第 8 章 薄膜的成長及微結構

---

一、前 言.....	8-2
二、表面前清理.....	8-3
三、薄膜的成長.....	8-6
四、微結構.....	8-18
五、磊 晶.....	8-23

## 第 9 章 薄膜特性及量測

---

一、前 言.....	9-2
二、厚 度.....	9-2
三、薄膜特性 .....	9-8
四、表面分析儀器 .....	9-15

五、其他表面分析儀器 .....	9-26
------------------	------

## 第 10 章 表面蝕刻及微機電系統

一、圖樣化及蝕刻 .....	10-2
二、微機電系統 .....	10-12
三、矽製程 .....	10-15

## 第 11 章 奈米技術

一、奈米材料 .....	11-2
二、奈米科技發展史 .....	11-3
三、奈米合成和表面技術 .....	11-6
四、奈米材料之特徵 .....	11-12
五、奈米科技之應用 .....	11-20
六、結 語 .....	11-34

## 第 12 章 表面的物理化學性質

一、前 言 .....	12-2
二、表面張力 .....	12-3
三、電 濕 .....	12-10
四、L-B 薄膜 .....	12-17

## 附 錄

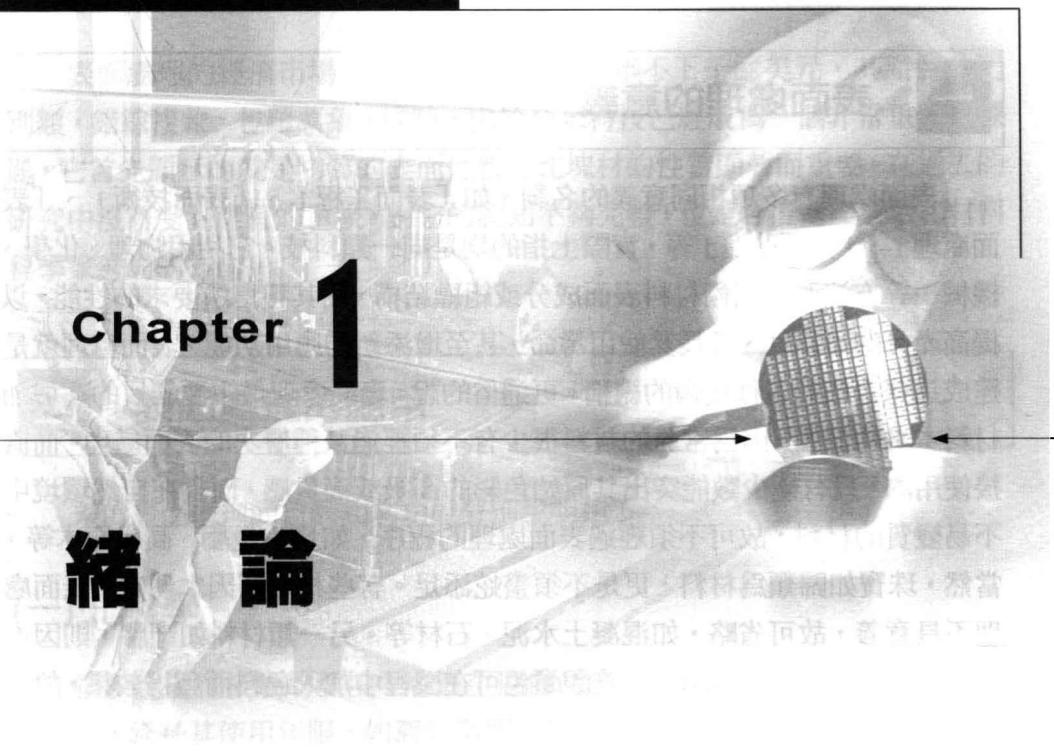
附-1

## 中英名詞對照

中-1

## 索 引

索-1



# Chapter 1

## 緒論

- 一・表面處理的意義
- 二・表面處理的應用
- 三・表面處理的分類
- 四・技術選用考量因素
- 五・結語

## — 表面處理的意義

表面處理有多項相同意義的名詞，如「表面工程」、「表面技術」、「表面處理」、「表面改質」等，實際上指的均是同一類科技。它利用物理、化學、機械…等方法改變固體材料表面成分或組織結構，使其獲得所要求的性能，以提高產品的可靠性、延長其使用壽命，甚至增添新的應用功能，表面處理就是達成這些目標的各種技術的總稱。更通俗的說，表面處理最主要的目的在增加材料本身的價值，因為常見的材料很少有不須經過某種層次的表面處理，而直接使用的。只有極少數能突出其原始色彩的高級或高貴感，而在自然環境中不易變質的材料，故可不須經過表面處理的程序，如貴重金屬、高級原木等。當然，珠寶如歸類為材料，更是不須畫蛇添足。有些材料則因太便宜，表面處理不具意義，故可省略，如混凝土水泥、石材等。另一類材料如塑膠，則因本身在自然界即不易被腐蝕，其美觀顏色可在製程中加入色料而獲得效果，故不須表面處理。

表面處理最早而且最普遍的目的在增加美觀，其次是防止腐化，然後是增進材料的用途，包括被動和主動的功能，最後一項更因科技的進展而非常多樣化。材料經過表面處理後，它可使之煥然一新，好像變成一種新的材料；它可以解決工程上的困難，改善使用的功能，保存貴重稀有的材料或物品。表面處理的技術亦由簡單的粉刷，進展到化學溶液處理，然後演進到非常複雜的物理蒸鍍和化學蒸鍍，其設備價格也隨功能的多樣化呈級數的增加。隨著積體電路科技的進展，表面處理技術已不只限於表面的披覆，藉由微光影蝕刻的技術，如今已在基板上製造出具有主動功能的元件。更進一步的整合成一系列具備完整功能的系統，即所謂的微機電系統(MEMS)。隨之而起的是藉著微電子元件及微機械元件的整合，使系統晶片化(System-on-a-chip)成為具體可行；進一步的利用邏輯線路控制微感測元件及微制動元件，製造出具智慧功能的產品。可見表面處理技術不只是在材料表面鍍一層薄膜，它亦包括材料表面的改質及圖形蝕刻。

表面處理的經濟市場，包括相關設備，每年不下千億美元，其產業分門別類，錯綜複雜，包羅萬象。同時，由於奈米科技已經成為一個非常重要的課題，它首先顯示的就是物質的表面性質遠比塊材的性質顯著而重要。在過去的研究中沒有受到應有的重視，對它的認知不夠完整，也是今後基礎科學和材料科學家努力的方向。

## 二

## 表面處理的應用

現就表面處理的目的和其功能分別說明如下：

### (一) 化學

很多金屬在接觸的環境中會產生腐蝕反應，故須作防蝕處理，以保護材料本身，延長其使用年限。如鍍鋅鋼板，在腐蝕的環境中，犧牲鋅之腐蝕作用而使鋼鐵得到保護，圖 1.1 顯示大型鋼結構件在熔槽鍍鋅的過程。鍍鎳或鍍金於銅板或銅線，鎳或金本身可以抗拒環境的腐蝕，而使具功能性的銅底材不致產生銅綠；金屬鋁的陽極處理，則在其表面產生一層堅實的氧化鋁，使鋁材本身得到保護。即使不鏽鋼亦須經過鈍化處理，使表面產生一層肉眼看不見的鈍化膜(Passive film)，才真正達到「不鏽」的功能。木材塗上清漆(Lacquer)或油漆，除可增加美觀之外，更可使其不易腐爛。另一類表面處理的化學目的為催化作用，很多化學藥品在接觸到催化劑時，其化學反應才有明顯的進行。這些催化劑大多塗覆在某種基材上，如石墨電極塗上白金可促進氫離子的還原反應；化學鎳(無極電鍍)的鎳本身即為一很好的催化劑，使鎳的披覆得以持續進行。鑽石薄膜及類鑽碳膜與生物體有高度親和性(Affinity)及生物相容性(Bio-compatibility)，披覆在人工心臟瓣膜上可降低與血小板的吸附(疏水性高，不沾粘)，且因類鑽塗層與碳磨碎物具生物相容性，在體內相當安定，不會釋出有害離子而引起人體不適。



圖 1.1 大型鋼結構件在熔槽鍍鋅的過程("Galvanizing Manual", Zinc and Lead Asian Service, Melbourne, Australian.)

## (二) 機 械

金屬表面鍍膜可以增加潤滑性並減少磨損，如在軸承上鍍二氧化鉬( $\text{MoS}_2$ )、汽缸上鍍硬鉻以及鋁合金軌道上的硬陽處理等均是。二氧化鉬因有層狀晶體結構，故具備良好磨潤特性。在車刀具上披覆一層  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WC}$  或鑽石等陶瓷硬質薄膜，可增加其硬度、耐磨耗、減少損傷並增長其使用壽命。光學鏡頭鍍一層波段透明的硬膜，如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgF}_2$  等，可以防止被刮傷。二氧化鋯( $\text{ZrO}_2$ )或類鑽碳膜沉積於生醫用植入材料  $\text{CoCrMo}$  合金上，用於人工膝(髖)關節上(圖 1.2)，不但可以提高抗腐蝕性，而且可以有提升活動承受度、降低摩擦係數等優異之物性。圖 1.3 顯示車刀具鍍上一層  $\text{TiN}$  薄膜，不但因其具金黃色而增加美觀，且可減少破損並增長其使用壽命。

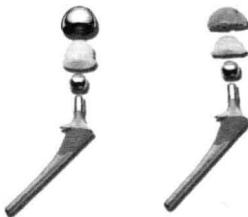


圖 1.2 人工關節鍍上氧化鋯或類鑽薄膜(<http://www.uoc.com.tw/frameset.htm>)

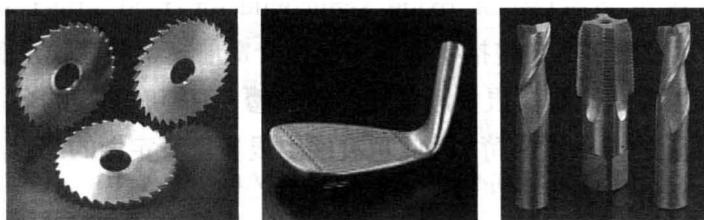


圖 1.3 車刀具鍍上一層 TiN 薄膜(世聯科技公司型錄，台中)

### (三) 導電

印刷電路板的電流通路使用的是銅箔，但多層板之間的通電則有賴鍍上去的無極銅完成；銅接點上的鍍金，不但可防止銅綠的產生，亦可改善其導電性，使電子產品更加可靠；積體電路的製程往往須要鍍上具圖樣的金屬薄膜，它們可當導線，亦可當電阻用，有時是用來對外連接的接點。和導電相反的就是絕緣，積體電路上的二氧化矽或氮化矽薄膜即有此功能。

### (四) 熱傳導

光電元件由電能轉換為光能的效率很低，往往不到百分之幾，剩餘的能量以熱的型態釋放。在高功率固態雷射元件鍍上一層較厚的金，可以當散熱體(Heat sink)加速熱的消散，半導體在高溫下會失去其功能。新近的技術已發展成功以化學蒸鍍法鍍鑽石膜層，因鑽石具有最佳的導熱特性，在一般溫度下的

導熱系數比其他材料好，包括金。氧化鋯( $ZrO_2$ )的導熱係數差，故可用來當絕熱層，如微電子元件、高溫器材的組件等。

## (五) 半導體元件

半導體元件可以說是全然依賴表面處理技術的成熟，以竟其功，其中包括導線、電阻、電容、介電層、電晶體的閘極(Gate)以及蝕刻等。圖 1.4 為金氧半導體場效電晶體(Metal oxide semiconductor field effect transistor，MOS-FET)的示意圖，其中包括半導體、氧化介電層、金屬鍍膜及圖案蝕刻等表面技術。積體電路則是集很多電子元件於一體，須經歷繁複的多道製程。由於其對鍍膜品質的要求很嚴苛，因此也發展出很多量身定做的昂貴設備，鍍膜材料亦相當多元化，非借用化學蒸鍍技術不可。

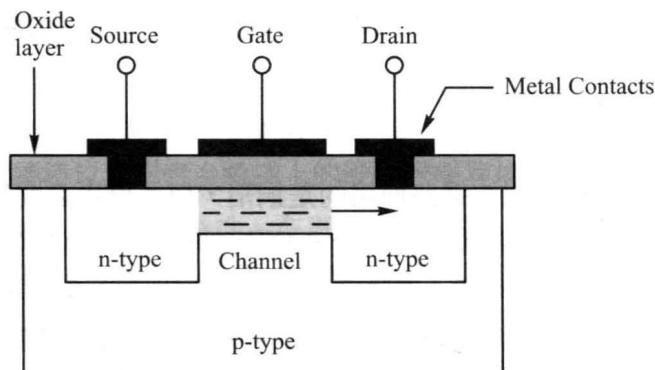


圖 1.4 MOS-FET 須要精確的表面技術製程