

几种微构件材料的表面能及纳观黏附行为研究^{*}

薛 伟¹⁾ 郑蓓蓉¹⁾ 张 森¹⁾ 解国新^{2)†} 王 权³⁾

1) 温州大学机电工程学院, 温州 323035)

2) 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

3) 中国科学院上海微系统与信息技术研究所传感技术国家重点实验室, 上海 200050)

(2008 年 5 月 14 日收到, 2008 年 6 月 5 日收到修改稿)

对微机电系统 (MEMS) 中几种常用构件材料的表面能及其主要影响因素进行了探讨, 并与材料表面的纳观黏附性能进行了分析比较. 用 Owens 二液法计算出硅基材料的表面能在 60—75 mJ/m² 之间, 它们之间总表面能的差异主要归结为表面能极性分量的差异, 表面粗糙度的存在使表面能有所偏高. 施加自组装分子膜后的表面能大为降低, 粗糙度的存在可以使其表面能进一步减小. 纳观黏附力和表面能之间有一定的对应关系. 另外, 在研究中发现表面粗糙度对纳观黏附行为的影响较小.

关键词: MEMS, 表面能, 纳观黏附, 粗糙度

PACC: 4634, 4630P

1. 引 言

由于成熟的微加工工艺以及独特的机械力学性能, 硅及硅基材料一直被广泛用于微机电系统 (MEMS) 中. 但是其本身存在的很多问题还需进一步研究. 在微系统中, 相对于重力、惯性力等而言, 表面力成为主导作用力, 这容易导致表面存在较强的黏着和黏附作用, 会严重影响 MEMS 器件的可靠性和耐久性^[1-4]. 许多研究表明^[5-8], 黏着和黏附等力学行为和固体的表面能以及表面形貌有关. 虽然特别的干燥工艺处理, 比如 CO₂ 超临界干燥处理, 可以消除某些情况下的黏连现象, 但在一些工艺和应用中它们并不可行, 尤其对纳米尺度的器件而言. 因而, 微加工材料表面的疏水化以降低表面能是减小黏附相关问题的主要技术. 为了避免 MEMS 器件中的黏附现象, 选用合适的材料和工艺显得非常重要^[8]. 本文主要针对几种典型的 MEMS 常用材料 (如硅、多晶硅、氮化硅等) 以及对硅基材料表面施加分子膜的表面能和纳观黏附行为进行探讨. 另外, 结合表面粗糙度的影响进行深入分析, 以期 MEMS 材料的选择提供参考依据.

2. 理论基础

本文主要采用 Owens 二液法计算表面能, 其具体计算公式如下^[9,10]:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P, \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P, \quad (2)$$

式中, γ_s 为固体表面能, 可以分解为色散力 γ_s^D 项和极性力 γ_s^P 项; γ_L 为液体表面能, 也可以分解为色散力 γ_L^D 项和极性力 γ_L^P 项, 那么有

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_L^P)^{1/2}. \quad (3)$$

(3) 式中, 如果已知液体的表面能和其分项, 并测出液体在固体表面上的接触角 θ , 则式中还有两个未知数 γ_s^D 和 γ_s^P . 为了求得这两个未知数, 就需要两个方程, 因此必须采用两种测试液体来获得如下方程组:

$$\gamma_{L1}(1 + \cos\theta_1) = 2(\gamma_s^D \gamma_{L1}^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_{L1}^P)^{1/2}, \quad (4)$$

$$\gamma_{L2}(1 + \cos\theta_2) = 2(\gamma_s^D \gamma_{L2}^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_{L2}^P)^{1/2}. \quad (5)$$

这样就可以得到 γ_s^D 和 γ_s^P 的值, 并利用 (1) 式即可得到待测样品表面的固体表面能 γ_s .

用 Owens 法计算表面能时, 所选的两种测试液体必须满足如下条件: 两种液体的 γ_L^P/γ_L^D 值不能接

^{*} 浙江省自然科学基金 (批准号: Y107746) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xie-gx@163.com

近,而且两者的差距越大越好,两种液体必须有不同的极性,即必须从极性和非极性液体中各选一种液体,测试液不能使固体的表面发生溶解、膨胀和变形等。为此,我们选用去离子水和正十六烷为测试液体来估算固体表面能,其表面能值如表 1 所列。

表 1 两种测试液体的已知表面能数据(单位 mJ/m^2)

液体	极性分量 γ_L^p	非极性分量 γ_L^d	液体表面能 γ_L	γ_L^p/γ_L^d
水	51.0	21.8	72.8	2.36
正十六烷	0.0	27.6	27.6	0.00

3. 实 验

本文主要采用具有自然氧化层的单晶硅(100),未掺杂多晶硅(poly Si),低温氧化硅(LTO),氮化硅(Si_3N_4),低应力氮化硅(LS SiN)和自组装分子膜(SAM)为实验考察对象,其中,poly Si,LTO和 Si_3N_4 材料是在单晶硅(100)晶面上利用低压化学气相沉积方法制备。表 2 给出了部分实验材料的制备条件和材料参数。在硅片表面进行清洗和羟基化后,放入烷基硅醇试剂($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{Si}$)12 h 后,就可得到所需的分子膜。

表 2 部分试验材料的制备条件和参数

试验材料	反应式	温度/ $^\circ\text{C}$	厚度/ nm
LTO	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	450	300
poly Si	$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	630	200
Si_3N_4	$3\text{SiCl}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$	785	500
LS SiN	$3\text{SiCl}_2\text{H}_2 + 10\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2$	850	1200

本文利用 JC2000A 型静滴接触角/界面张力测量仪来测定液体对不同材料表面的接触角,当液滴滴到材料表面大约 10 s 后才开始进行拍摄以使液滴得到松弛,液滴的体积为 $2 \mu\text{L}$ 。利用美国 DI 公司生产的原子力显微镜(AFM)来获得样品表面的形貌,扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$,并通过其分析软件获得各个样品的表面粗糙度值。样品表面的黏附力是采用 AFM 的力曲线模式获得,使用 NP-S 型 Si_3N_4 探针小端(法向弹性系数为 $0.57 \text{ N}/\text{m}$),每个样品的黏附值是 5 次实验值的平均。实验过程的外界温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 。

4. 结果与讨论

4.1. 接触角和表面能计算结果

图 1 给出了本文所采用六种样品的水接触角形态图。由图 1 可见,硅的氧化物、多晶硅和氮化硅都具有较小的接触角,呈现出较强的润湿性能。相比之下,在施加 SAM 膜后,接触角大为增加,疏水性能增强。实验中发现,十六烷液体在各种样品表面基本全部铺展,故可以认为这六种样品表面能的非极性分量较为接近,而它们之间表面能的差异主要是由于极性分量的不同。图 2 给出了利用 Owens 二液法计算的各种样品的表面能。从结果可以看出,对于不同生长方式得到的 SiO_2 膜(即 SiO_2/Si 和 LTO),表面能并没有存在明显差异,都在 $70 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 左右。相比较而言,多晶硅的表面能略低,其值在 $60 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。不过,如此数值的表面能显然较大,很容易在微机械中产生严重的黏连行为。因此,通常在表面微加工过程

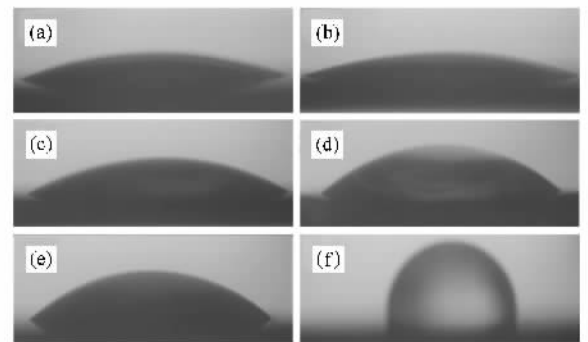


图 1 六种试样的水接触角图片 (a) SiO_2/Si (b) LTO (c) poly Si (d) Si_3N_4 (e) LS SiN (f) SAM

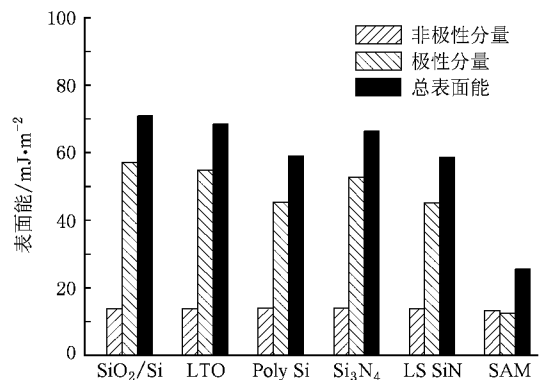


图 2 六种样品的表面能比较

中,氧化物的牺牲层会被 HF 酸腐蚀掉,这样在材料表面留下 H 钝化层来增加疏水性能.对比两种 Si_3N_4 膜的表面能可以发现,LS SiN 膜的表面能较小,这主要因为具有较大应力的材料,其具有更高的表面能以克服下层原子对表面层原子的较大拉力.需要指出的是,利用 HF 酸对 Si_3N_4 膜表面腐蚀并不能够有效地提高样品的疏水性能.此外,即使 HF 酸的腐蚀在一定程度上钝化样品表面,但这种抗黏附手段并不稳定,因为其钝化后的表面在空气中很容易发生再氧化行为.因此,施加分子膜或利用 CO_2 气体进行超临界干燥处理等手段更为有效,如在本实验中,施加分子膜后的表面能从 70 mJ/m^2 降到 25 mJ/m^2 .微构件中黏连行为主要由毛细凝聚力 F 引起, F 可表示为^[11]

$$F = \frac{4\gamma_w r \cos^2 \theta_w}{d^2}, \quad (6)$$

式中, γ_w 为水的表面张力(72.8 mN/m), r 是 Kelvin 半径(在相对湿度为 50% 时为 -0.78 nm), d 为构件两表面的间距, θ_w 为水在样品表面的接触角.如假设 d 为 500 nm ,则加了分子膜后样品硅构件表面的黏连力从 784.7 N/m^2 减小到 46 N/m^2 ,为初始值的 $1/17$.

4.2. 表面粗糙度对表面能的影响

对于接触角和表面能的探讨通常假设固体表面是光滑、理想的平面,而事实上很少有固体表面达到这样状态.本文所采用六种样品的表面 AFM 形貌如

图 3 所示.由图 3 可见,多晶硅膜最为粗糙,晶粒大小不均、取向各异,表面粗糙度 R_q 为 6.907 nm ,LTO 膜相比 SiO_2/Si 膜而言,存在明显的晶粒,且取向相对一致,它们之间的表面粗糙度相差较大,分别为 1.529 和 0.238 nm . Si_3N_4 膜和 LS SiN 膜的表面较为平整,晶粒特征不明显,表面粗糙度分别为 0.321 和 0.79 nm ;分子膜的表面除了少量凸起岛状生长物外,基本较为光滑,表面粗糙度为 0.82 nm .由此不难发现,不同样品之间的表面粗糙度存在不小的差异,这种差异容易对接触角实验结果产生影响.Wenzel 提出的如下方程可以较好地描述粗糙表面的接触角^[12]:

$$\cos \theta' = R \cos \theta, \quad (7)$$

式中, θ' 是实际接触角, θ 为在光滑表面的接触角, R 定义为表面粗糙因子.从热力学的观点看,粗糙表面的几何形状没有重大意义,但是存在的表面状态会影响实际结果,表观接触角会受到与这些表面结构相关的动力学和热力学的影响.如果液体在光滑表面上的接触角小于 90° ,那么该液体在粗糙表面的接触角会更小,表面能更大;对于大于 90° 的接触角,粗糙度将会使接触角增加和表面能降低.根据这一观点,分析图 4 可以发现,表面粗糙度和表面能存在一定的联系,比如, SiO_2/Si 膜与 LTO 膜的表面能差异和表面粗糙度有对应关系, Si_3N_4 膜与 LS SiN 膜的表面能差异可以认为是应力和表面粗糙度的共同作用.因而,改变材料表面的粗糙度是控制微构件表面黏连和黏附行为的有效手段.

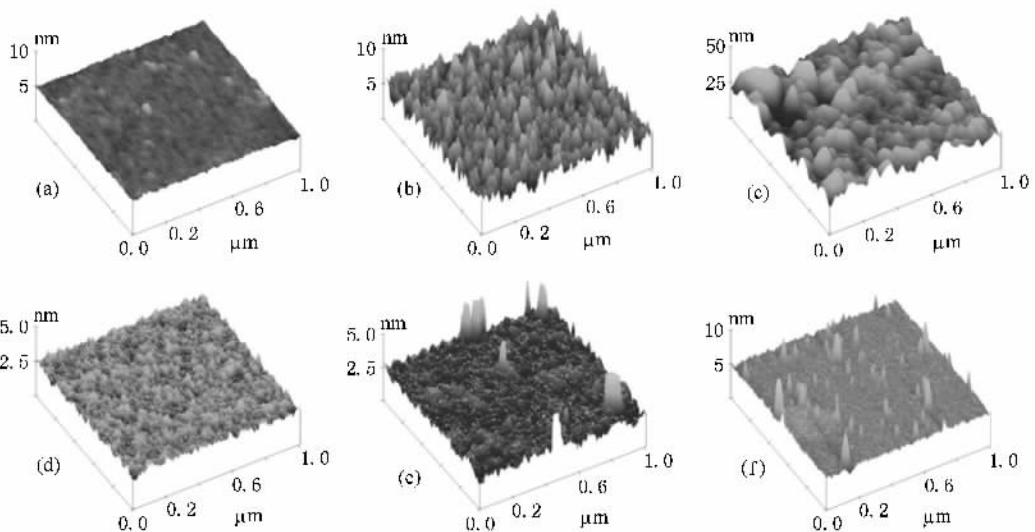


图 3 本文所采用的六种试样表面形貌的 AFM 像

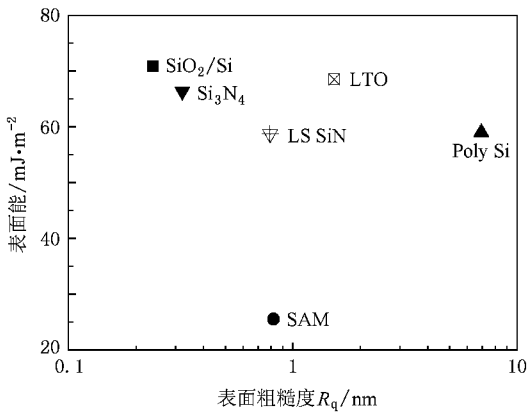


图4 表面粗糙度和表面能之间的关系比较

4.3. 纳观黏附力表征

图5给出了利用AFM所得到六种材料表面在外界相对湿度为50%时的黏附力值.不难发现,黏附值大小总体上与表面能有较好的对应关系.对于 Si_3N_4 膜和poly Si膜的黏附力略为偏高,可能是由于表面粗糙度的影响所引起.如以上所讨论,由于表面粗糙度的存在,使得实际得到的表面能比光滑表面偏高.在AFM黏附试验中所用NP-S型探针的典型针尖半径约为15 nm,然而从图3可以发现大多数样品表面的晶粒半径大于15 nm,故表面粗糙度对探针和样品之间的黏附力影响较小,与理想光滑表面的表面能较为接近.需要指出的是,对于较大曲率半径的针尖,表面粗糙度对黏附力的影响不容忽视^[13-15].另外,具有较大黏附力的材料表面更容易受相对湿度等外界环境的影响(如硅及硅基材料等),对此已有不少文献中有相关讨论^[16,17].因此,为

了较好地降低微构件表面的黏附力,还需要对工作气氛进行有效的控制.

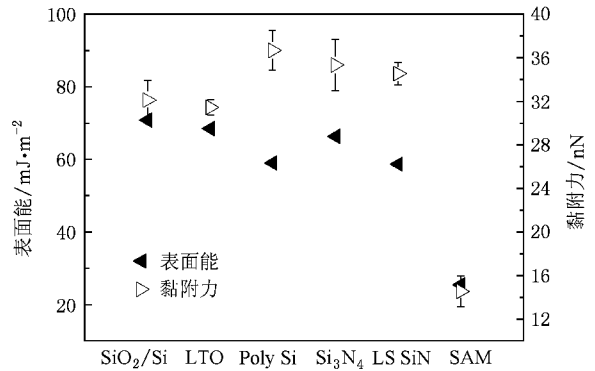


图5 不同材料之间黏附力和表面能对比

5. 结 论

1)测出了几种常用MEMS材料的表面接触角,并利用Owens二液法计算出了各样品的表面能.实验发现,硅及硅基材料的表面能差异不大,在60—75 mJ/m^2 之间,施加自组装分子膜后表面能降到25 mJ/m^2 左右.

2)表面粗糙度的存在对接触角测量以及表面能的计算存在一定的影响.对于硅基材料而言,表面粗糙度的存在将会增加表面能,而施加分子膜后,表面粗糙度会降低表面能.

3)纳观黏附力和表面能总体存在较好的对应性,但表面粗糙度对黏附力测定比接触角测量影响更小,黏附力的变化趋势更接近于光滑表面的表面能的变化.

[1] Zhao Y P, Wang L S, Yu T X 2003 *J. Adhes. Sci. Technol.* **17** 519
 [2] Ding J N, Wen S Z, Meng Y G 2001 *J. Micromech. Microeng.* **11** 202
 [3] Lin W H, Zhao Y P 2005 *Microsyst. Technol.* **11** 80
 [4] Wang Q, Ding J N, He Y L, Xue W, Fan Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4834 (in Chinese)[王 权、丁建宁、何宇亮、薛 伟、范真 2007 物理学报 **56** 4834]
 [5] Persson B N J, Tosatti E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 5597
 [6] Yang S, Zhang H, Hsu S M 2006 *Langmuir* **23** 1195
 [7] Zhang X J, Meng Y G, Wen S Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 728 (in Chinese)[张向军、孟永钢、温诗铸 2004 物理学报 **53** 728]

[8] Zhang X H, Zhang X J, Liu Y H, Schaefer J A, Wen S Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4722 (in Chinese)[张 晓 昊、张 向 军、刘 永 和、Schaefer J A、温 诗 铸 2007 物理学报 **56** 4722]
 [9] Adamson A W 1997 *Physical Chemistry of Surface* (New York: Wiley-Interscience Publication) p 206
 [10] Owens D K, Wendt R G 1969 *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1741
 [11] Maboudian R, Howe R T 1997 *J. Vac. Sci. Technol.* **B 15** 1
 [12] Wu D C, Zhu P X, Wang L X, Gao X S 2005 *Surfaces, Interface, and Colloids: Principles and Applications* (Beijing: Chemical Industry Press) p361 (in Chinese)[吴大诚、朱谱新、王罗新、高绪珊 2005 表面、界面和胶体——原理及应用(北京:化学工业出版社)第361页]

- [13] Liu D L , Martin J , Burnham N A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 0431071
2240 (in Chinese) [钱林茂、雒建斌、温诗铸、萧旭东 2000 物理学报 **49** 2240]
- [14] Zhang L X , Zhao Y P 2004 *J. Adhes. Sci. Technol.* **18** 715
- [15] Wei Z , Zhao Y P 2004 *Chin. Phys.* **13** 1320
- [16] Qian L M , Luo J B , Wen S Z , Xiao X D 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2240
- [17] Mahdi F T , Michael K , Hans-Jürgen B 2008 *J. Adhes. Sci. Technol.* **22** 18

The surface energy and nano-adhesion behavior of some micro-component material in MEMS^{*}

Xue Wei¹⁾ Zheng Bei-Rong¹⁾ Zhang Miao¹⁾ Xie Guo-Xin^{2)†} Wang Quan³⁾

¹⁾ College of Mechanical and Electrical Engineering , Wenzhou University , Wenzhou 323035 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

³⁾ State Key Laboratory of Transducer Technology , Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

(Received 14 May 2008 ; revised manuscript received 5 June 2008)

Abstract

This paper compares and discusses the surface energy and its related factors between different kinds of micro-component materials commonly used in MEMS , and analyzes the nano-adhesion behaviors of their surfaces. The results by the Owens method show that the surface energies of the silicon-based materials are between 60—75 mJ/m² and the presence of surface roughness would result in higher nominal surface energy when the contact angle is less than 90°. In contrast , the nominal surface energy would go much lower when the surface is rough with the coverage of a SAM film. There is a certain dependence of nano-adhesion on surface energy , and the effect of surface roughness on nano-adhesion can be neglected in the present study.

Keywords : MEMS , surface energy , nano-adhesion , roughness

PACC : 4634 , 4630P

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. Y107746).

[†] Corresponding author. E-mail : xie-gx@163.com