

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

高功率脈衝電漿濺射技術工業應用研究 II  
Research of industrialized application on high power impulse  
magnetron sputtering II

計畫編號：1002001INER033

受委託機關(構)：國立清華大學

計畫主持人：黃嘉宏

聯絡電話：03-5715131-34274

E-mail address：jhuang@ess.nthu.edu.tw

核研所聯絡人員：梁文龍

報告日期：中華民國 100 年 12 月 06 日

## 目錄

壹、 中文摘要 .....	1
貳、 英文摘要 .....	2
參、 作者及所屬單位 .....	3
肆、 計畫緣起及目的 .....	3
伍、 研究方法與過程 .....	5
一、 試片備製與鍍膜過程 .....	5
二、 試片分析方法 .....	7
(一) X 光繞射(XRD) .....	7
(二)拉塞福背向散射(RBS) .....	8
(三)場發射式掃描電子顯微鏡(FEG-SEM).....	9
(五)硬度 .....	10
(六)殘餘應力 .....	10
陸、 主要發現與結論 .....	11
一、 XRD .....	14
二、 SEM .....	17
三、 RBS .....	21

四、 薄膜電阻性質分析.....	23
五、 薄膜殘餘應力分析.....	23
六、 薄膜硬度分析.....	24
柒、 結論.....	26
捌、 參考文獻.....	26
玖、 附錄.....	29

壹、

## 中文摘要

本研究利用高功率脈衝磁控濺鍍系統，成功地鍍著氮化鈦薄膜在矽(100)基材上。本研究之目的在藉由改變氮氣流量產生不同離化率之電漿，來探討其對氮化鈦薄膜結構及性質影響。此製程所鍍製之氮化鈦薄膜，有不同以往文獻所報導之織構。X 光繞射分析顯示，本實驗所產製之氮化鈦薄膜以(220)織構為主，主要原因是本研究所使用之高功率脈衝磁控濺鍍系統有較高之離化率，使得離子轟擊效應增強所致。此外由掃描式電鏡影像所測量之膜厚發現，鍍膜速率隨著氮氣流量增加而下降。在薄膜性質分析部分，藉由奈米硬度機量測薄膜硬度，TiN 薄膜硬度介於 20 至 23 GPa 之間。而利用雷射光學曲率法量測薄膜殘餘應力，TiN 薄膜具有相當高的殘餘應力，維持在-6.7 ~ -7.4 GPa 間。隨著氮氣流量增加，薄膜的電阻率逐漸上升至 93.9  $\mu\Omega\text{-cm}$ 。

貳、

## 英文摘要

TiN thin films were successfully deposited on (100) silicon wafers utilizing a high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) system. The purpose of this research was to investigate the effects of ionization rate on the structure and properties of TiN thin films, in which the ionization rate was controlled by varying nitrogen flow rates. Unlike the texture reported by previous literatures, the XRD analysis revealed that (220) was the dominant preferred orientation in the TiN films. This may be due to increasing ion bombardment (ion channeling) resulting from increasing ionization rate with increasing nitrogen flow rate. The film thickness obtained from cross-sectional SEM images indicated that deposition rate decreased as nitrogen flow rate increased. Hardness of the TiN films was measured by nanoindentation, and the hardness values were ranged from 20~23.5 GPa. The residual stress of the films was determined by optical laser curvature method. The results showed that the TiN thin films possessed high residual stress ranging from -6.7 ~ -7.4 GPa. The electrical resistivity of the thin films was measured using a four-point probe. The resistivity of the TiN film was gradually increased up to 93.9  $\mu\Omega$ -cm as the nitrogen flow rate increased.

參、

### 作者及所屬單位

黃嘉宏 國立清華大學工程與系統科學系

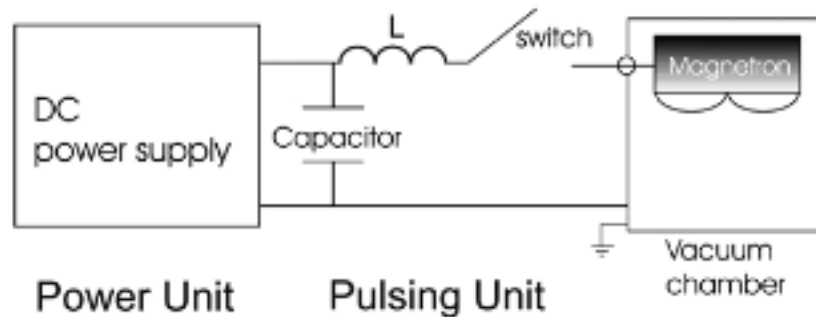
吳錦裕 行政院原子能委員會核能研究所

陳政揚 國立清華大學工程與系統科學系

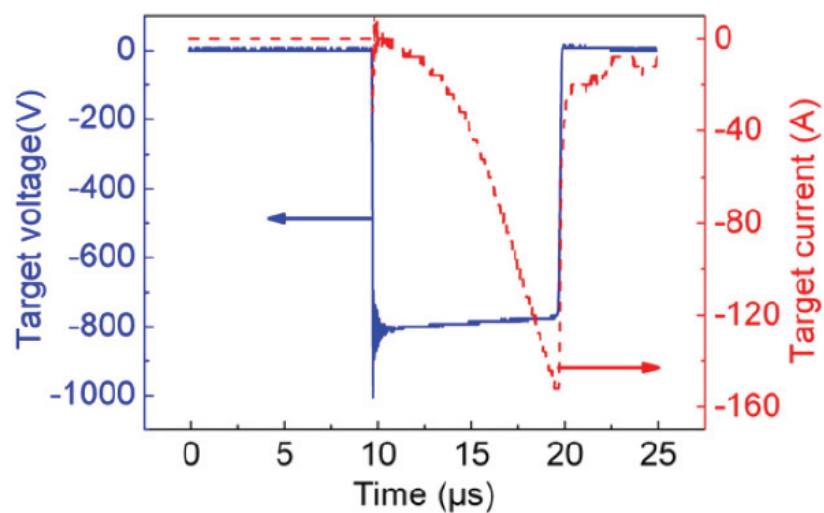
### 肆、計畫緣起及目的

新發展的高功率脈衝電漿濺射 (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS) 鍍膜技術[1]，只需改裝原本的dcMS 系統，於直流電源上加裝脈衝控制器，如圖一所示。在數百微秒內提供功率密度高達  $2800\text{W}/\text{cm}^2$  的脈衝於靶材，基材上產生的離子電流密度 ( $3.4\text{ A}/\text{cm}^2$ ) 可高出 dcMS 兩個數量級，如圖二所示。藉由調控脈衝電源的中斷時間(off time)，於低工作週率(duty cycle)運作，使平均功率密度遠低於峰值功率密度，近似於一般dcMS ( $\sim\text{W}/\text{cm}^2$ )，而電漿密度則提昇至  $10^{13}\sim 10^{14}\text{ ions}/\text{cm}^3$  以上。相較dcMS的電漿密度 ( $10^{10}\text{ ions}/\text{cm}^3$ ) 約高出1000~10000 倍左右，其靶材的游離率更高達70% ~100%。藉由此高密度電漿對沉積中的薄膜進行離子轟擊，除了可降低基材的溫度外，也可提高薄膜緻密度和附著力[2]。更重要的是如果利用此一離子轟擊來調控薄膜的織構[3-5]，進而影響不同織構所存在的薄膜性質，即可展現HIPIMS在工業界的應用性。另外，本團隊先前之研究指出HIPIMS所鍍著之TiN薄膜硬度可達到24.7 GPa[6]，未來預期能推廣至工業界而取代許多傳統製程。因此，本計畫所獲致之成果將對台灣

發展此一先進鍍膜技術有相當大的助益。在本計畫中，我們利用HIPIMS電漿電源的可調控性，改變不同鍍膜參數，如氮氣流量等，來產生不同的電漿離化率，並由此一高離化率的電漿探討如何控制薄膜織構方向及研究不同離化率對薄膜鍍膜速率的影響。藉由這一系列實驗，我們對HIPIMS之特性及成膜機制有更清楚的了解，為此技術推廣至業界廣泛使用奠基。



圖一 HIPIMS 之脈衝電源配置圖[7]



圖二 HIPIMS 電漿源之靶材電壓與靶材電流隨時間之變化圖[7]

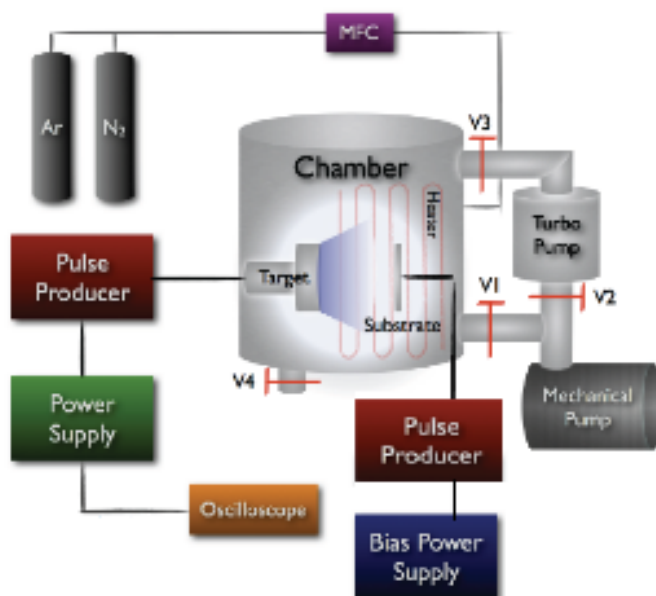
## 伍、 研究方法與過程

### 一、 試片備製與鍍膜過程

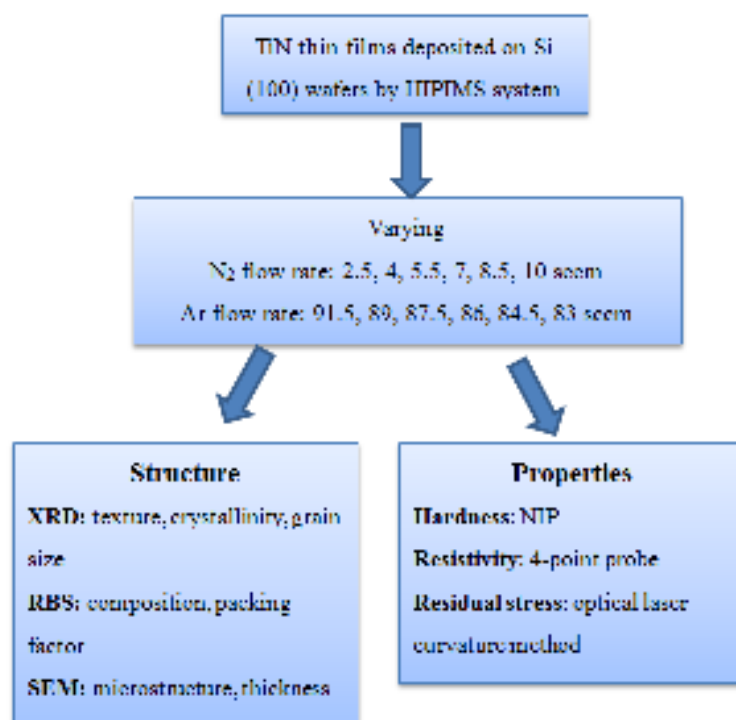
本研究利用核研所提供之 HIPIMS 系統，如圖三所示，鍍製氮化鈦薄膜於矽(100)基板上，所使用的陰極靶材為直徑 7.5 公分之圓型鈦靶，連接脈衝控制器(SPIK 2000A)於台灣電漿公司之 21 kW 電源供應器上。在鍍膜之前，矽晶片基板經由丙酮與甲醇兩次超音波震盪清洗表面油脂，置入腔體後抽真空至  $1 \times 10^{-5}$  torr 並加熱至  $300^\circ\text{C}$ ，試片與靶材的距離為 14.5 公分。電漿產生後 (pulse target voltage -700 V, on/off time 25/2000  $\mu\text{s}$ ) 先利用強基材偏壓 (-600V) 進行離子轟擊清潔前處理。接著將基板偏壓降至適合鍍膜的範圍，本實驗中皆為 -30 V，脈衝電壓及 on/off time 分別維持在 -630V 及 35/1000  $\mu\text{s}$ ，然後根據不同試片，通入不同流量的氮氣分別為 2.5、4、5.5、7、8.5 及 10 sccm，而氬氣流量則依序為 91.5、89、87.5、86、84.5 及 83 sccm，維持總氣體流量於 93 sccm。鍍膜過程維持工作壓力為  $3.8 \times 10^{-3}$  torr，每一試片的鍍膜時間皆為 21.6 分鐘，詳細的鍍膜條件如表一所示。此外，我們利用示波器(Tektronix TDS5054B)即時監測靶材脈衝電流，並使用 DC 電流計量測基材平均電流。薄膜結構使用 X 光繞射(XRD)分析與掃描式電鏡(SEM)觀察、成分則利用拉賽福背向散射儀(RBS)測定，並使用奈米硬度機測量薄膜硬度及光學曲率法量測殘餘應力，電阻率則使用四點探針測



量。詳細分析流程如圖四所示。



圖三 HIPIMS 鍍膜系統圖



圖四 實驗流程圖

表一 鍍膜參數表

Base vacuum pressure		$1.0 \times 10^{-5}$ torr
Target to substrate distance		14.5 cm
Bombardment	Target voltage	-700V
	On/off time	25/2000 $\mu$ s
	Substrate bias	-600V
	Working pressure	$3.7 \times 10^{-3}$ torr
	Ar flow rate	90 sccm
	Time	7 min
	Temperature	300°C
Coating	Target voltage	-630V
	On/off time	35/1000 $\mu$ s
	Substrate bias	-30V
	Working pressure	$3.8 \times 10^{-3}$ torr
	N <sub>2</sub> flow rate	2.5, 4, 5.5, 7, 8.5, 10 sccm
	Ar flow rate	91.5, 89, 87.5, 85, 84.5, 83 sccm
	Temperature	300°C
	Time	21.6 min

## 二、試片分析方法

### (一) X 光繞射(XRD)

TiN 薄膜纖構、結晶性及晶粒尺寸等結構參量以同步輻射中心 M18XHF-SRA 繞射儀進行分析，繞射源使用波長  $1.5405 \text{ \AA}$  之 Cu K $\alpha$  單色

光。操作功率為 50 kV × 200 mA， $\theta/2\theta$  掃描範圍為 20°~ 65°，掃描速率為 4°/min。TiN 織構係數(texture coefficient)可由相對應的繞射峰積分強度比決定，公式為

$$\frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)}$$

其中  $I(hkl)$  為相對應的繞射峰的積分強度。晶粒大小可由 Scherrer 方程式決定

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \times \cos\theta}$$

$t$  為薄膜晶粒大小、 $\lambda$  為 X 光繞射波長(1.5405Å)、 $B$  為繞射峰之半高全寬、 $\theta$  為繞射角。

## (二)拉塞福背向散射(RBS)

RBS 可用來決定氮鈦比(N/Ti ratio)與堆積因子(packing factor)。利用清華大學 Van de Graaff 加速器，試片腔體抽真空至  $6 \times 10^{-6}$  torr，然後入射能量為 2 MeV 之  $\text{He}_4^+$  離子束。表面障礙偵測器(surface barrier detector)置於相對於試片法線的 160° 散射角，並使用矽和鎢標準片來校準儀器。薄膜成份比則使用 X-RAMP 程式分析 RBS 圖譜來決定。此外，堆積因子(packing factor)可由下式決定

$$\text{packing factor} = \frac{SAD \times 10^{15}}{D \times N_0 \times \frac{t}{A}}$$

SAD：模擬的原子堆積密度(#/cm<sup>2</sup>)、D：薄膜密度(g/cm<sup>3</sup>)、N<sub>0</sub>：亞佛加厥數 6.02×10<sup>23</sup>(#/mole)、t：SEM 所觀察膜厚(cm)、A：TiN 分子量(g/mol)

### (三)場發射式掃描電子顯微鏡(FEG-SEM)

TiN 薄膜之膜厚及斷面微結構使用國立中興大學貴儀中心之場發射式掃描電子顯微鏡觀察(JEOL JSM-6700F)得之。首先，先將矽基材試片裁切成 0.2×0.3 cm<sup>2</sup> 大小之試片，再用碳膠黏貼在載台置入腔體觀察斷面結構與膜厚。

### (四)電阻率 (resistivity)

薄膜電阻率使用四點探針量測，於 TiN 薄膜上施加電流 1 至 10 mA (以增加量為 1 mA 為一點)，分別量測其對應之電壓值。薄膜電阻率可用下列公式進行計算

$$R_s = \frac{V}{I} \times t \times CF$$

V：量測得到之電壓、I：所施加之電流、t：TiN 膜厚、CF：試片為 1×1 cm<sup>2</sup> 大小時之修正係數(3.5098)。

## (五) 硬度

薄膜硬度值可由奈米壓痕硬度機(Hysitron TriboScope nanoindenter)量測，使用 Berkovich 鑽石壓頭(楊氏系數：1141GPa，蒲松比：0.07)。在量測試片前，須經過兩次校正，第一次為空氣校正，校正空氣摩擦力對壓頭影響，第二次為石英標準試片校正，校正量測的精準度與壓頭的面積函數(area function)。然後根據殘餘壓痕深度(residual indentation depth)決定施加於壓頭的負載，負載值介在 1000  $\mu\text{N}$  到 2000  $\mu\text{N}$  間。為了避免基材效應，殘餘壓痕深度需小於膜厚的十分之一。在此報告之 TiN 薄膜硬度值為重複十次量測之平均值。

## (六) 殘餘應力

藉由雷射光學法，量測試片鍍膜前後的曲率變化，代入下式 Stoney 方程式[8]估算薄膜的殘餘應力

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

$\sigma_f$ : 薄膜的殘餘應力、 $t_s$  及  $t_f$  分別為 Si 基材厚度(525  $\mu\text{m}$ )及 TiN 膜厚、 $1/R_0$  及  $1/R$  分別為鍍膜前後試片的曲率、 $E_s$  及  $\nu_s$  分別為 Si(100)基材的楊氏係數及蒲松比。

## 陸、 主要發現與結論

TiN 薄膜的結構、成分與性質分析結果統整在表二及表三中。接下來，我們將對結果做詳細說明。另外，分別以 N25、N40、N55、N70、N85 及 N100 代表氮氣流量為 2.5、4、5.5、7、8.5、10 之試片編號。

表二 實驗結果整理表

Sample NO.	N <sub>2</sub> flow rate sccm	Pulsed target current density A/cm <sup>2</sup>	Pulsed substrate current density mA/cm <sup>2</sup>	Thickness nm	Deposition rate nm/min	N/Ti ratio	Packing factor	(111) texture coefficient	(200) texture coefficient	(220) texture coefficient
						-	-	-	-	-
N25	2.5	3.9	24	320	14.8	0.7	0.91	0.27	0.11	0.62
N40	4	4.5	24	277	12.8	0.8	0.87	0.08	0.04	0.88
N55	5.5	5.2	32	262	12.1	0.9	0.87	0.11	0.02	0.87
N70	7	5.6	32	254	11.7	0.7	0.84	0.1	-	0.99
N85	8.5	5.9	32	210	9.7	0.7	0.89	0.06	-	0.94
N100	10	5.9	32	200	9.2	0.7	0.83	0.02	-	0.98

N70、N85 與 N100 之試片，因為無 TiN(200)繞射峰，故相關結果以「-」表示。

表三 實驗結果整理表

Sample NO.	TiN(111) FWHM	TiN(200) FWHM	TiN(220) FWHM	(111) grain size	(200) grain size	(220) grain size	Resistivity	Residual stress	Hardness
	degree	degree	degree	nm	nm	nm	$\mu\Omega\text{-cm}$	GPa	GPa
N25	1.02	1.19	1.79	8	7	5	$52.6 \pm 1.1$	$-7.39 \pm 0.01$	$23.5 \pm 2.2$
N40	1.03	1.16	0.99	8	7	9	$67.2 \pm 0.7$	$-6.93 \pm 0.02$	$22.8 \pm 1.6$
N55	1.01	1.60	0.89	8	5	10	$72.7 \pm 2.2$	$-7.07 \pm 0.02$	$22.1 \pm 0.9$
N70	0.95	-	0.90	9	-	10	$92.2 \pm 1.5$	$-7.27 \pm 0.03$	$22.8 \pm 1.1$
N85	1.01	-	0.70	8	-	13	$87.8 \pm 1.7$	$-6.69 \pm 0.02$	$20.2 \pm 0.8$
N100	1.25	-	0.69	7	-	13	$93.9 \pm 1.2$	$-6.95 \pm 0.02$	$20.6 \pm 1.0$

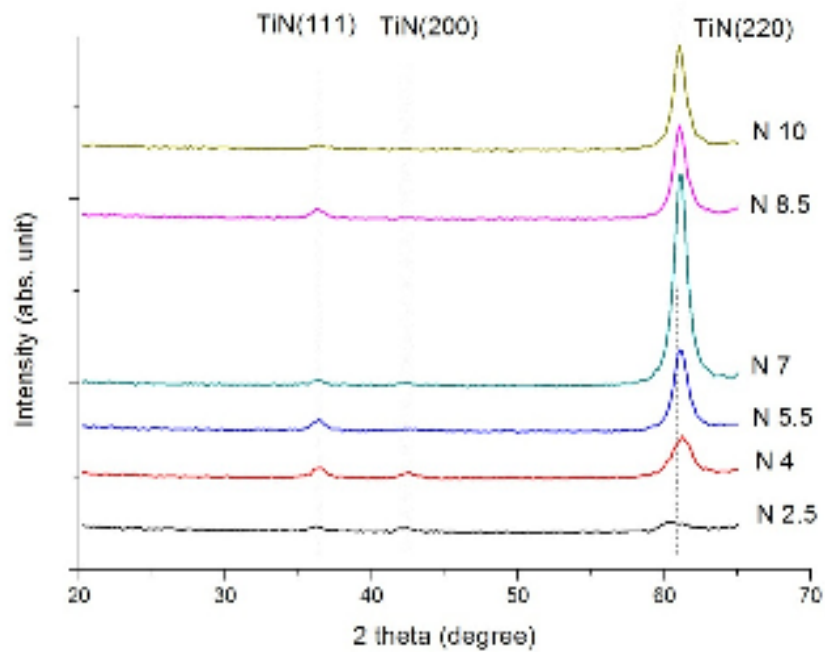


## 一、 XRD

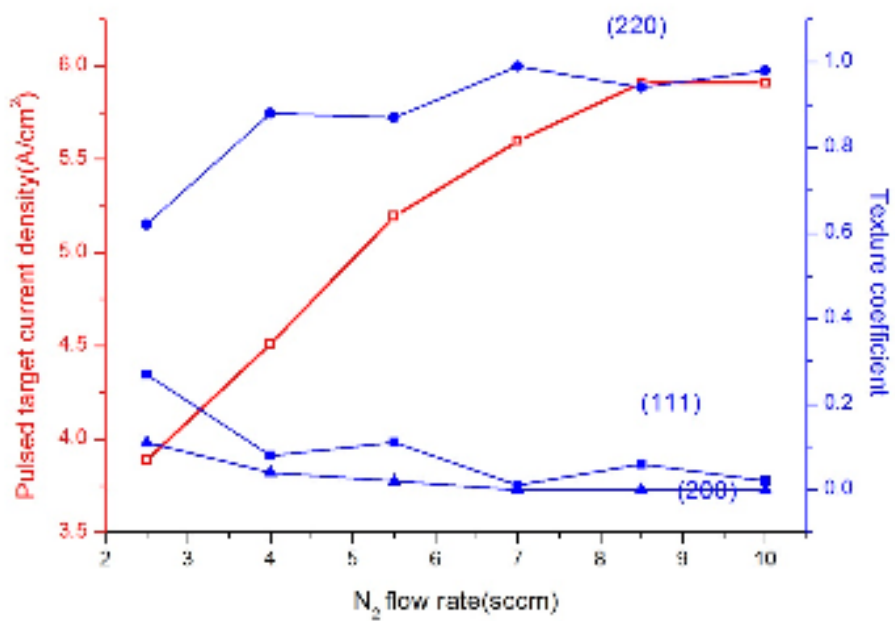
由圖五之 X 光繞射圖發現，除了氮氣流量為 2.5 sccm 所鍍之 TiN 薄膜有些許(111)及(200)織構之外，在氮氣流量大於 4 sccm 時，TiN 薄膜都是以(220)方向為主的織構，不同以往文獻以(111)或是以(200)為主的織構。此外，如圖六所示，當氮流量增加，靶材的脈衝電流密度(pulsed current density)亦隨之上升，而 TiN(220)繞射峰也逐漸增強。先前文獻[5]指出 TiN(220)織構主要是由於轟擊效應太強所致，因為 TiN(220)方向為較開放的方向，若基材偏壓太高，(220)較不易因為離子轟擊而受損，因此可繼續成長為 TiN 優選方向。本實驗中鍍膜所選的基材偏壓只有-30V，理應不足形成(220)織構，但是隨著氮氣流量增加，造成電漿離化率上升，脈衝電流密度也隨之增加。過去文獻指出[9-11]，HIPIMS 電漿含有高價數的金屬離子，如  $Ti^{2+}$  等，而游離的價數增加，離子所帶的能量就能像高的基材偏壓一般，具有高能量足夠產生 TiN(220)織構。至於氮氣流量增加會使得靶材峰值電流密度增加的原因，應該是氮氣的游離能較氬氣低[12]，故氮氣比率增加時靶材峰值電流密度也跟著上升。

分析繞射峰的半高全寬可以得知薄膜的結晶性，經過 Scherrer 方程式換算也可以推得薄膜的晶粒大小。如下圖七與圖八所示，當離子轟擊增強時，除了轉變成 TiN(220)為主的織構外，(220)繞射峰的半高寬值也會下降，這意味著轟擊效應可使薄膜結晶性變好，不同於先前文獻報告[13]發

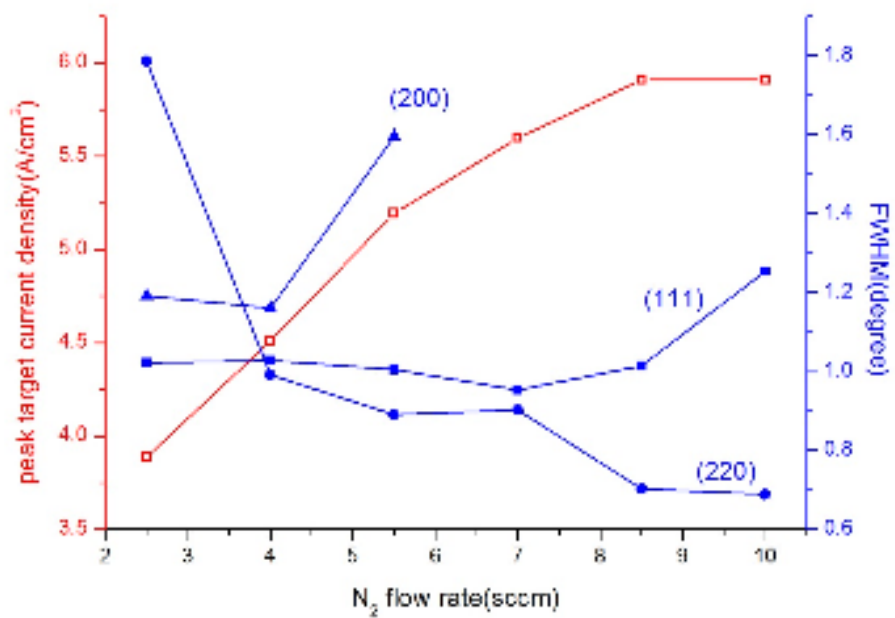
現 CrN 薄膜結晶性會因為轟擊增強而變差。在本研究中，使結晶性變好的可能原因是：當轟擊增強時，轟擊粒子提供給薄膜的能量也隨之增加，使得附著原子有足夠的能量，可以移動到較安定的位子，提升薄膜結晶性。而薄膜晶粒大小變化趨勢則於半高全寬變化趨勢相反，當轟擊增強時，(220)方向的晶粒大小由 5 nm 上升到 13 nm。



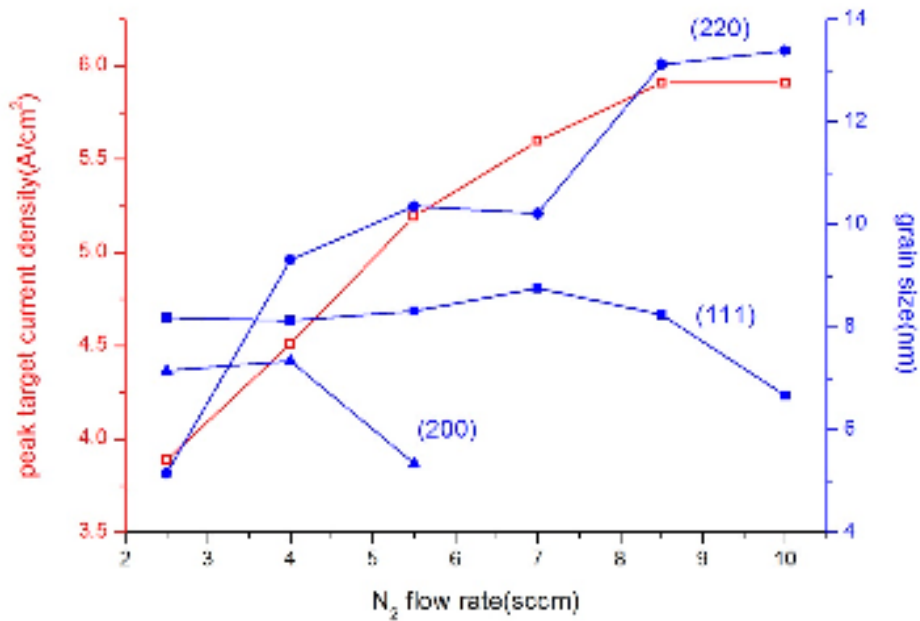
圖五 X 光繞射圖



圖六 織構係數圖



圖七 XRD 繞射峰半高全寬圖

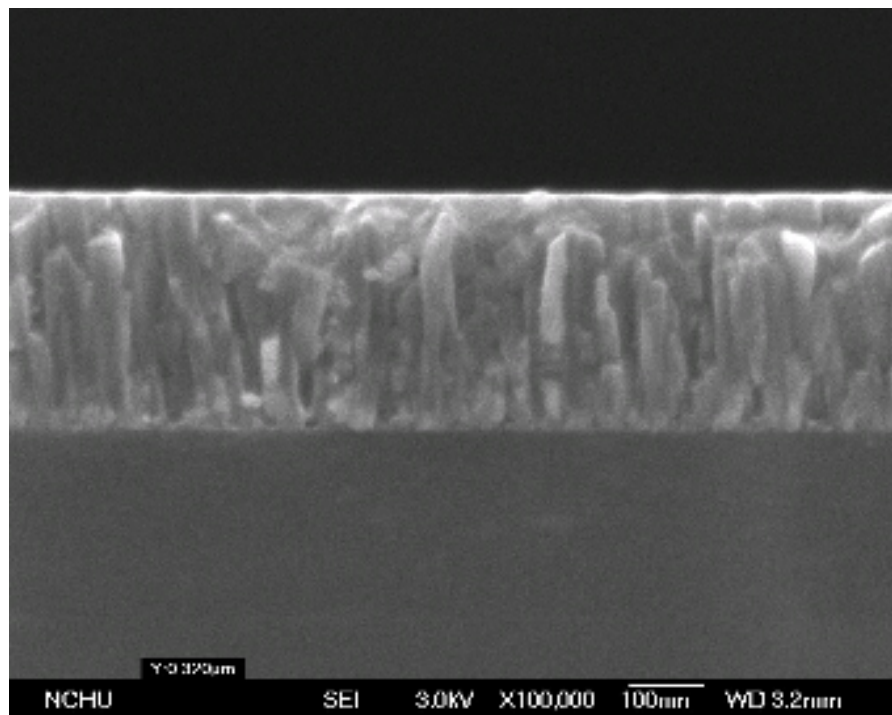


圖八 晶粒大小圖

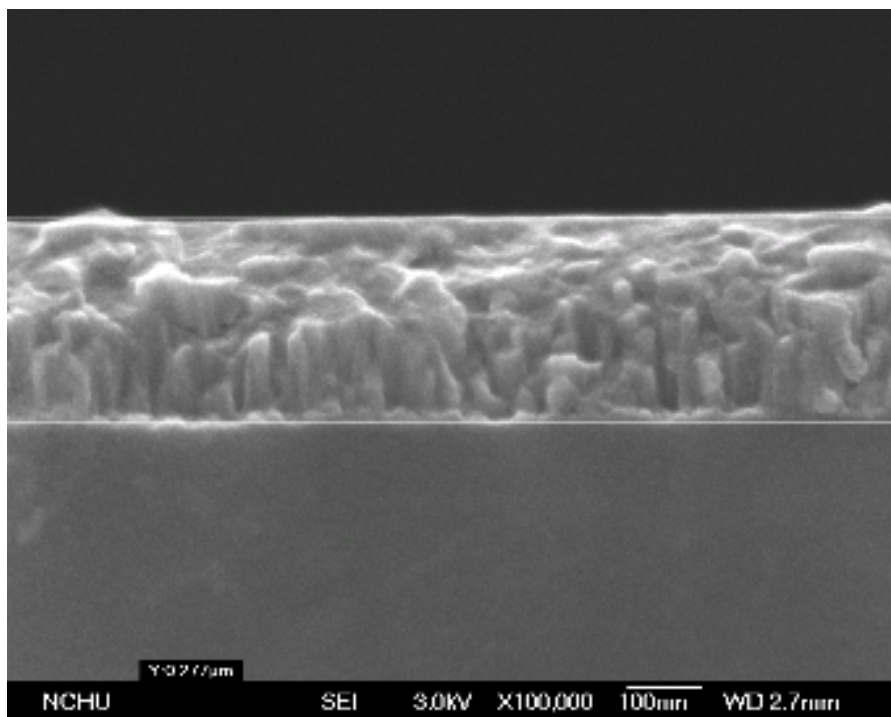
## 二、 SEM

薄膜的斷面結構及膜厚利用 SEM 觀察。在圖九中，可以觀察到 TiN 薄膜呈現出柱狀晶結構，與過去探討 CrN 文獻[13]不同，我們發現轟擊增強會使柱狀晶轉變成偏向非晶形式的無孔隙且無特徵之結構(non-porous featureless structure)，此結果在 XRD 繞射圖中(圖五及圖七)亦可得到佐證。因此，本實驗的 TiN 薄膜並不會因為轟擊而使結晶性變差，甚至轉變成非晶形式的結構。另外，鍍膜速率可以膜厚除以鍍膜時間計算，如圖十所示；鍍膜速率隨著靶材峰值電流密度增加而減少，由 14.8 nm/min 降低至 9.2 nm/min。過去有不少文獻[14-16]探討 HIPIMS 隨著離化率提高鍍膜

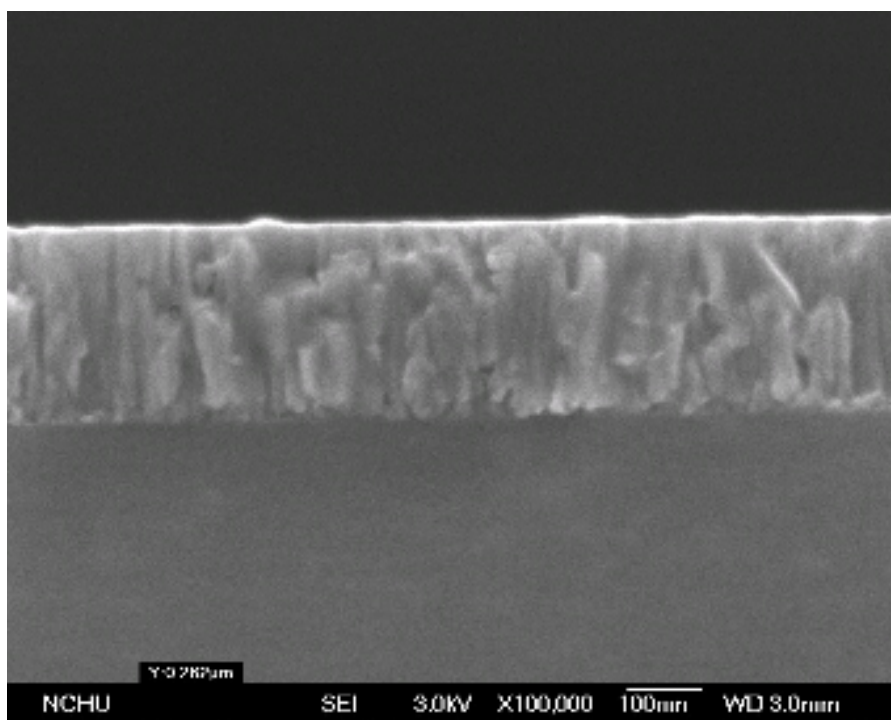
速率會下降之現象，主要歸因於自濺效應(self-sputtering)。文獻指出當靶材離化率增高時，金屬離子會受靶材偏壓吸引，返回靶材進行濺射，而不是鍍著在基材上。但是本實驗發現除了氮氣流量為 2.5 及 4 sccm 之試片，其基材脈衝電流密度為  $24 \text{ mA/cm}^2$  外，其餘皆為  $32 \text{ mA/cm}^2$ 。由此可見，抵達基材脈衝電流密度並不因離化率提高而下降，反而增加到  $32 \text{ mA/cm}^2$ ，因此，應不是自濺效應造成鍍率下降，而是轟擊效應造成的附著粒子脫附(desorption)使得鍍膜速率降低。此外，在 Christie[15]提出的模型中，還有一點值得探討：在模型中，並沒有考慮離子轟擊可能會導致附著粒子脫附，因此，造成 HIPIMS 鍍率隨著離化率增加而下降的原因，仍有待進一步的實驗來釐清。



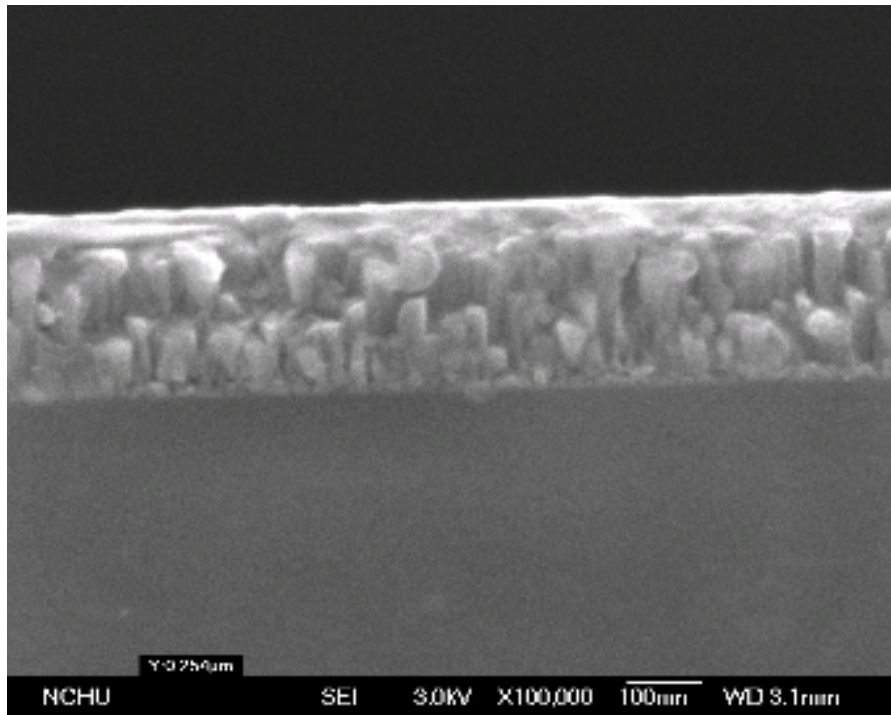
(a)



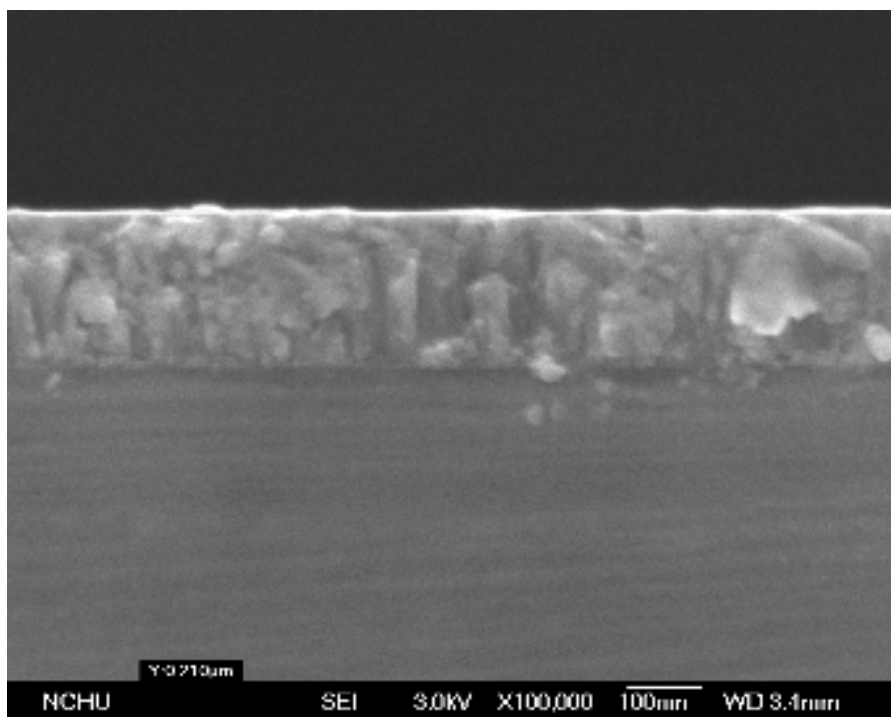
(b)



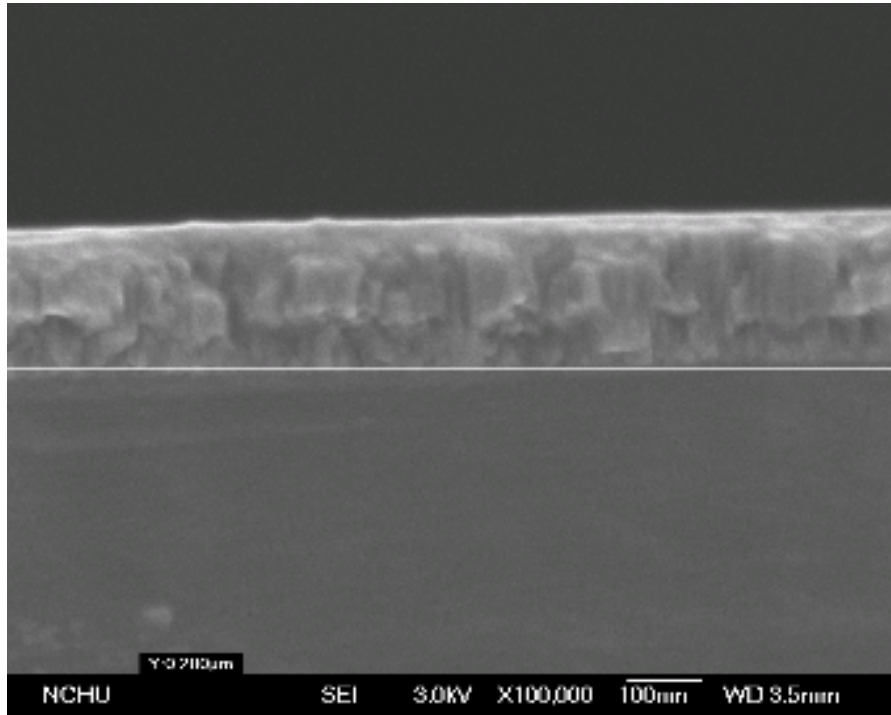
(c)



(d)

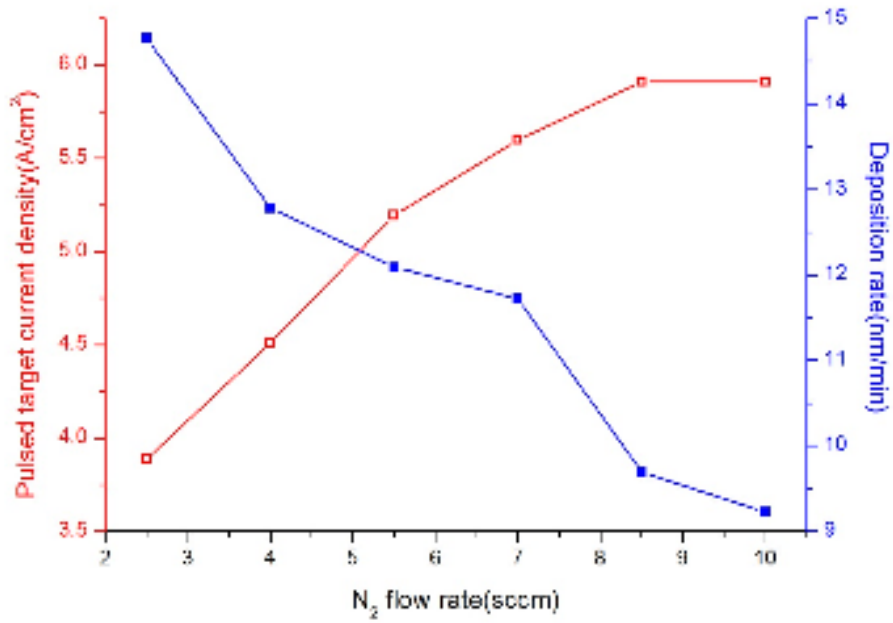


(e)



(f)

圖九 SEM 斷面結構圖(a)N25 (b)N40 (c)N55 (d)N70 (e)N85 (f)N100

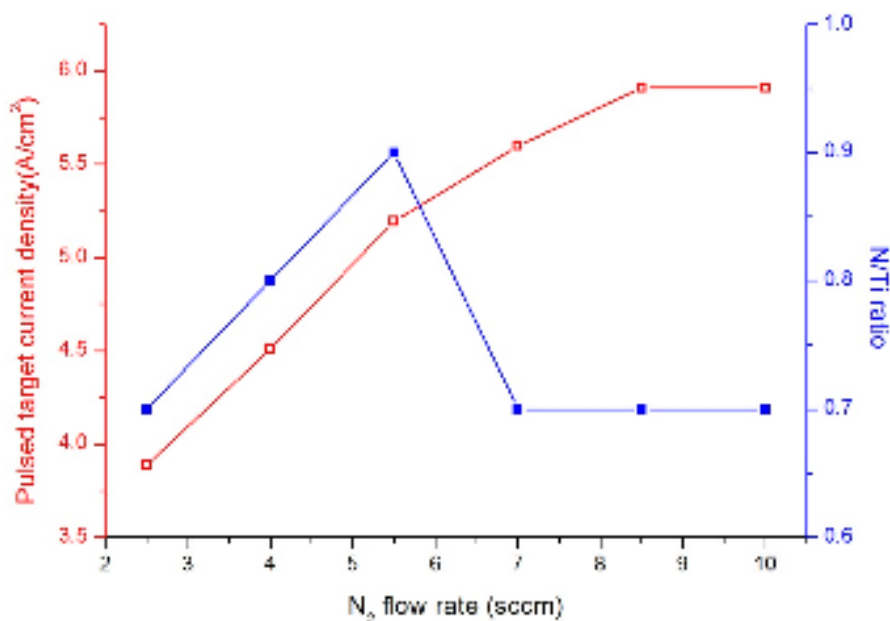


圖十 鍍膜速率圖

### 三、RBS



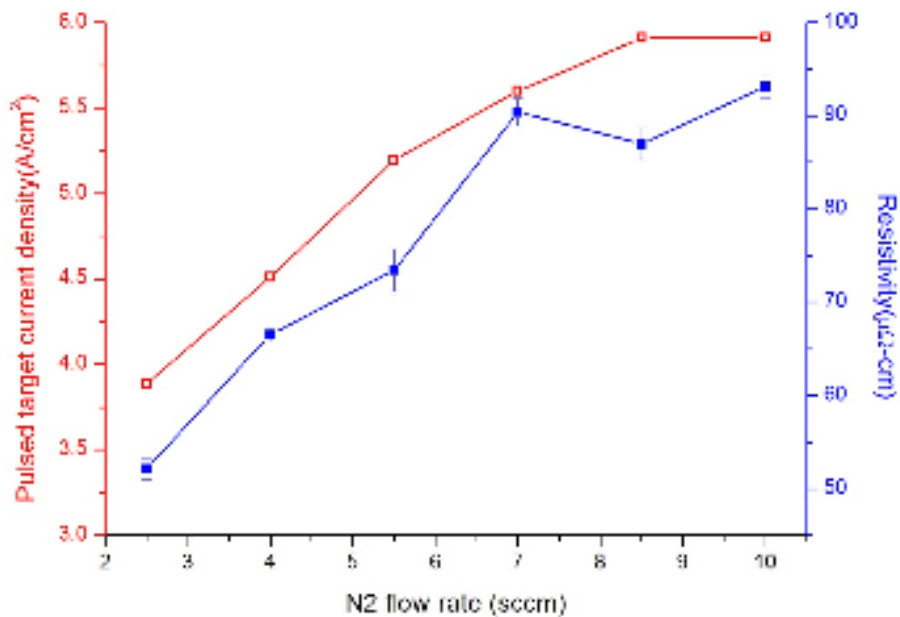
薄膜的 N/Ti 比與堆積因子可用 RBS 來量測。如表二所示，N/Ti 比介在 0.7 ~ 0.9 之間。而堆積因子則介在 0.83 ~ 0.91 間，即使膜厚只有 200 nm，TiN 薄膜堆積因子仍高達 0.83。而 N/Ti 比如圖十一所示，由 0.7 逐漸上升到 0.9(N55)，當氮流量大於 5.5 sccm 時，N/Ti 比則維持在 0.7。在文獻中[9]報導 HIPIMS 的電漿會由氬氣為主的電漿逐漸轉變成鈦金屬離子為主，且文獻[10]發現，若改變氣氛，在氬氣中加入氮氣形成反應性氣體，HIPIMS 電漿中的離子能量會提高。因此，關於 N/Ti 比先升後降原因，可能是一開始鈦離子較少且能量較低，隨著氮氣流量增加，N/Ti 比呈現出一個上升的趨勢，逐漸上升至 0.9；但是，當鈦離子逐漸增多且能量逐漸增強時，因為碰撞之故，使附著在薄膜上質量較輕的氮易脫附濺出，N/Ti 比因而下降。



圖十一 氮鈦比例圖

#### 四、 薄膜電阻性質分析

利用四點探針對 TiN 薄膜進行電阻率量測，如下圖十二所示。當靶材脈衝電流密度上升，轟擊效應增強時，薄膜點缺陷增加，堆積因子下降(表二)，這會造成膜電阻係數上升。這與先前的討論一致，因為轟擊效應太強，鍍膜速率會下降且薄膜 TiN(220)之強度也為之增強。此外，根據 RBS 結果(圖十一)，當氮氣流量大於 5.5 sccm 時，N/Ti ratio 下降至 0.7，非化學計量比的氮化鈦組成也會使電阻率上升。

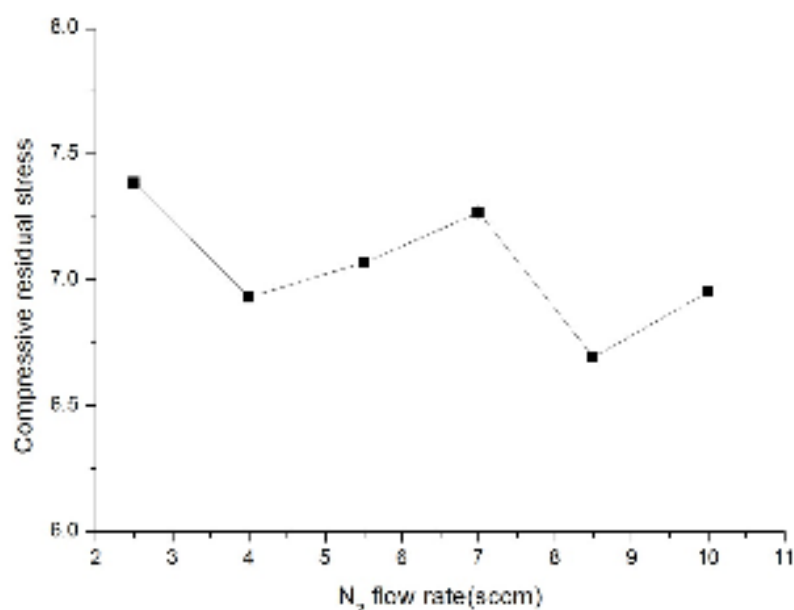


圖十二 TiN 薄膜電阻率圖

#### 五、 薄膜殘餘應力分析

利用雷射光學曲率法可以量測薄膜殘餘應力。造成殘餘應力的原因包括成長過程所造成應力與薄膜的熱應力，前者是因為高能粒子轟擊吸附原子使其嵌入膜中，這嵌入膜中的原子會形成應力場，而使薄膜產生應

力；後者則是因為膜與基材有不同的熱膨脹係數所致。如下圖十三所示，TiN 薄膜有高的殘餘應力，維持在-7 GPa 左右，不隨著氮氣增加而有大幅改變。在本研究中，因為受到高能粒子轟擊，TiN 薄膜有高的殘餘應力，但是隨著轟擊增強，應力卻不隨之增加，這可能是轟擊效應提供的能量，可以使附著原子移動到較安定的位置，進而使殘餘應力並不會因為轟擊增強而上升。另外，薄膜(220)織構的半高全寬分析(圖七)也顯示出類似的結果：轟擊增強，薄膜結晶性反而變好。

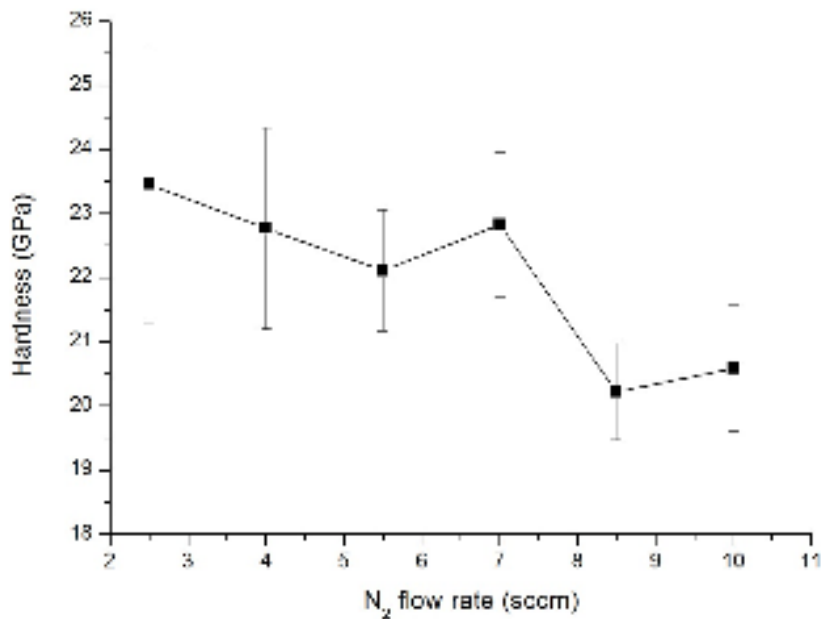


圖十三 薄膜殘餘應力圖

## 六、 薄膜硬度分析

從圖十四可以看出薄膜硬度呈現兩階段的變化，當氮流量小於 7 sccm 時，薄膜硬度約為 23 GPa，而當氮流量大於 7 sccm 時，硬度則約為 20 GPa。一般而言，薄膜硬度受織構、半高全寬、晶粒大小或是 N/Ti 比等眾

多因素影響。文獻指出[17, 18]薄膜硬度隨著(111)織構增加而上升，因為TiN的滑移系統為 $\{110\}\langle 110\rangle$ ，如果施加應力垂直於(111)面，會使得分解剪應力(resolved shear stress)為零，造成差排不易移動。但是，最近Ma等人[19]指出當晶粒大小為奈米級尺寸時，傳統的差排理論並不適用，一般而言，晶粒大小約為100 nm差排理論才適用。本研究中，晶粒大小介在5~13 nm間，故差排理論在此不適用。晶界滑移、轉動[20-22]被用來解釋奈米晶材料的硬度變化，且過去研究發現[23]，當晶粒排列一致性越高，晶界越不易滑移或是移動，造成硬度上升。本研究中，轟擊增強，半高全寬值下降，晶粒的排列的一致性上升，但是硬度卻沒有跟著上升反而下降，這代表似乎還有其他因素也會影響硬度的變化，另外，N/Ti比與硬度的變化(表二)也沒有相近的趨勢，所以關於本研究硬度下降的原因仍有討論的空間。



圖十四 薄膜硬度變化圖

## 柒、結論

利用高功率脈衝磁控濺射(HIPIMS)系統，可成功地將奈米晶 TiN 薄膜鍍著在矽基板上，並藉由改變氮流量，可以調控薄膜織構的成長，在本研究中主要以 TiN(220)優選方向為主，另外，也發現提高氮流量會使鍍膜速率變慢。在薄膜性質量測的部分，薄膜電阻率隨著氮氣流量增加而上升，殘餘應力則沒有明顯的變化趨勢，維持在-7 GPa 左右的殘餘應力，硬度則有兩階段的變化，當氮流量小於 7 sccm，硬度值大約為-23 GPa，當大於 7 sccm 時，硬度值則約為 20 GPa。

## 捌、參考文獻

[1] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmerson, I. Petrov, Surf.

Coat. Technol., 122 (1999) 290.

[2] A. P. Ehiasarian, W. D. Munz, L. Hultman, U. Helmersson, I. Petrov, Surf. Coat. Technol., 163 (2003) 267.

[3] L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, I. Petrov, J. Appl. Phys., 78 (1995) 5395.

[4] J. E. Greene, J. E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D. B. Bergstrom, Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 2928.

[5] Y. M. Chen, G. P. Yu, J. H. Huang, Vacuum, 66 (2002) 19.

[6] Cheng-Yang Su, TiN thin film produced by High Power Impluse Magnetron Sputtering (HiPIMS) : Effect of varying pulse target voltage and pulse off-time, Master Thesis, National Tsing Hua University, Taiwan, R.O.C., 2010.

[7] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 1661.

[8] G. G. Stoney, Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character, 82 (1909) 172.

[9] J. Bohlmark, M. Lattemann, J. T. Gudmundsson, A. P. Ehiasarian, Y. A. Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, Thin Solid Films, 515 (2006) 1522.

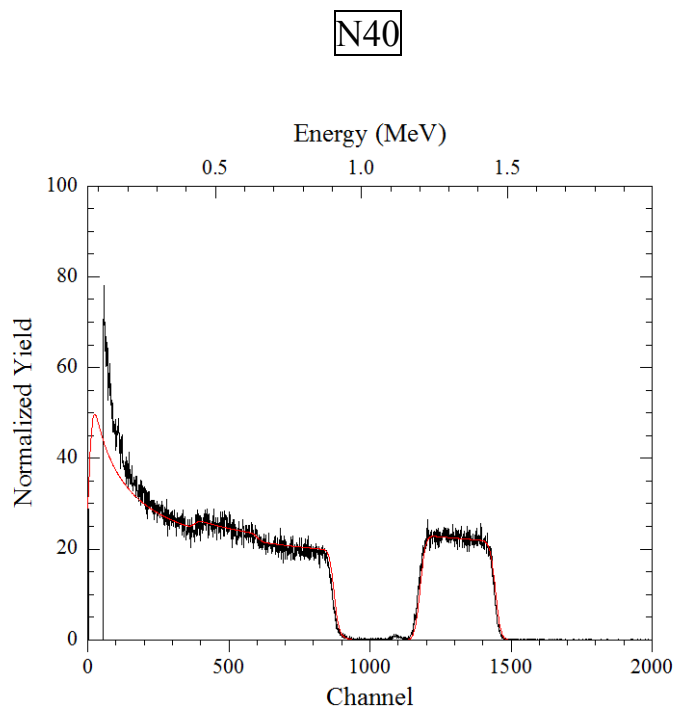
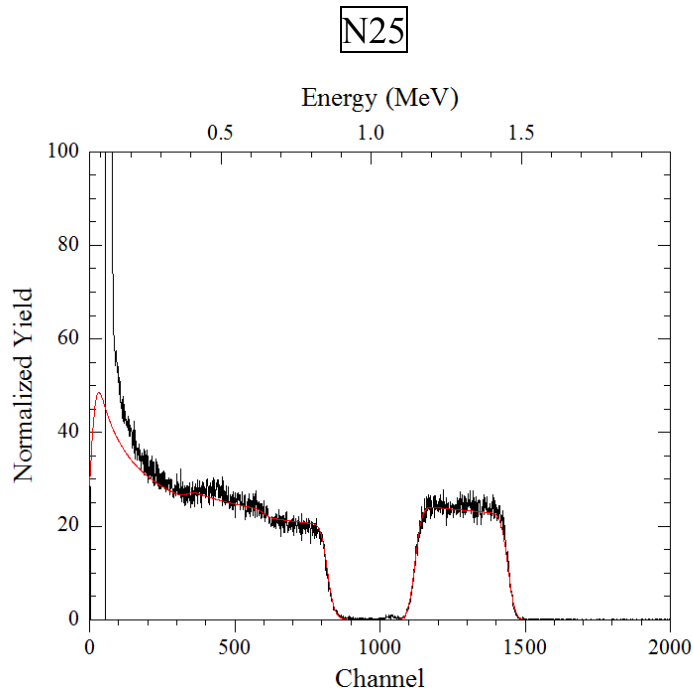
[10] A. P. Ehiasarian, Y. A. Gonzalvo, T. D. Whitmore, Plasma Process. Polym., 4 (2007) S309.

[11] J. Andersson, A. P. Ehiasarian, A. Anders, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 071504.

- [12] Alfred Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press, New York, 1994, p52.
- [13] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 42 (2009) 015304.
- [14] J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 154104.
- [15] D. J. Christie, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23 (2005) 330.
- [16] J. Vlcek, P. Kudlacek, K. Burcalova, J. Musil, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25 (2007) 42.
- [17] H. Ljungcrantz, M. Oden, L. Hultman, J. E. Greene, J. E. Sundgren, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 6725.
- [18] W. J. Chou, G. P. Yu, J. H. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 140 (2001) 206.
- [19] C. H. Ma, J. H. Huang, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3868.
- [20] I. A. Ovid'ko, *Science*, 295 (2002) 2386.
- [21] M. Murayama, J. M. Howe, H. Hidaka, S. Takaki, *Science*, 295 (2002) 2433.
- [22] J. Schiotz, K. W. Jacobsen, *Science*, 301 (2003) 1357.
- [23] H. M. Tung, J. H. Huang, D. G. Tsai, C. F. Ai, G. P. Yu, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 500 (2009) 104.

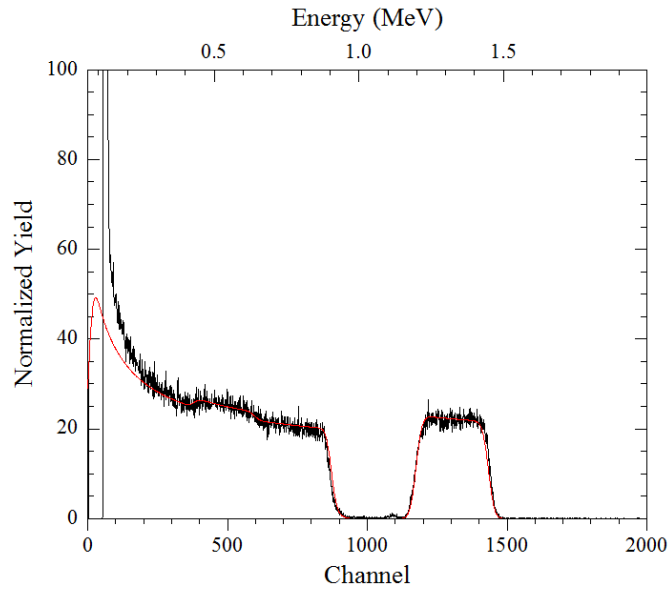
玖、附錄

以下為 RBS 圖譜

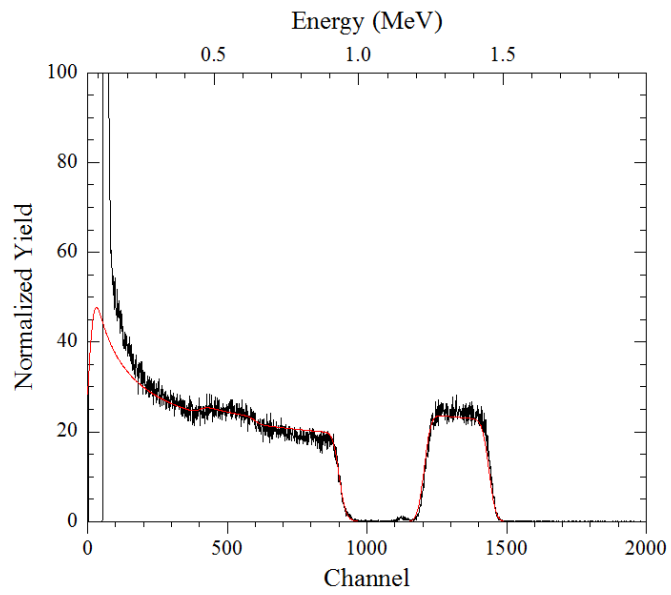




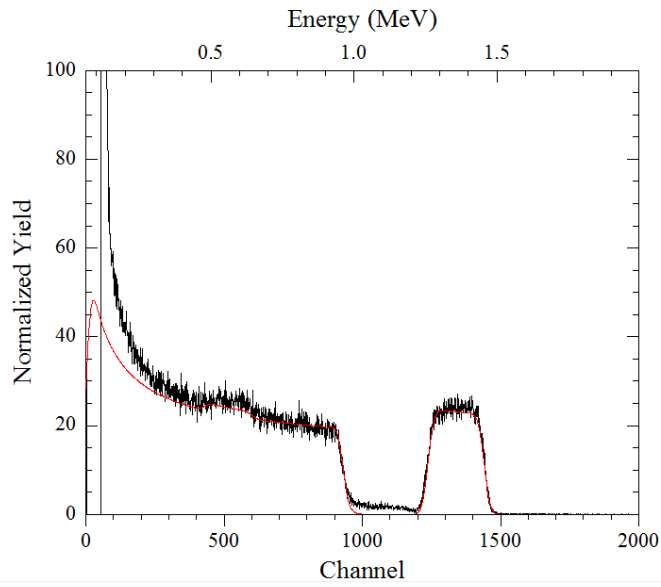
N55



N70



N85



N100

