

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以物理氣相沉積法通入空氣製備導電氮化膜及其特性研究
(第3年)

研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型

計畫編號：NSC 97-2221-E-005-018-MY3

執行期間：99年08月01日至100年07月31日

執行單位：國立中興大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：呂福興

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：蔡承霖

碩士班研究生-兼任助理人員：謝東利

博士班研究生-兼任助理人員：詹慕萱

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 100 年 10 月 31 日

中文摘要： 本研究為「以物理氣相沉積法通入空氣製備導電氮化膜及其特性研究」之三年期計畫，本計畫是以製備導電之氮化鈦(TiN)、(ZrN)及(CrN)薄膜為目標。主要是利用物理氣相沉積法，在腔體中通入空氣，取代傳統使用之氮氣做為反應性氣體，並詳細評估氮化鈦、氮化鋯以及氮化鉻膜特性。希望能藉此來達到節能環保、降低製程成本之綠色製程目標。

結果在背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa，亦即低真空下，在特定之鍍著功率、偏壓、工作壓力、特別是 air/Ar 的流量比值區間時，可得薄膜顏色為金黃色，結晶相屬岩鹽型結構，氧含量為 10.2~16.7 at%，電阻率為 $40\sim178 \mu\Omega\text{-cm}$ ，硬度為 20~23 GPa，符合文獻報導特徵之 TiN 薄膜。另可得薄膜為金黃色，亦具岩鹽型結晶，氧含量約 7~10 at%，電阻率為 $115\sim238 \mu\Omega\text{-cm}$ ，硬度值為 21~24 GPa，符合 ZrN 特徵之薄膜。但製不出單一相之 CrN，而為電阻率為 $102\sim260 \mu\Omega\text{-cm}$ ，硬度值為 19~21 GPa 之 Cr/CrN/CrN_xO_y 混合薄膜。前二者對照在低背景壓力 (10^{-4} Pa)，即高真空下，通入氮氣所鍍著的氮化膜，具有相似之品質，如此以空氣之鍍著製程將可大幅減少整體製程之時間與成本。

以空氣做為反應性氣體可成功製備出單一相之導電氮化薄膜，此成果為文獻首見。此結果與熱力學所預測的不符，顯然為動力學主導反應之致。在電漿環境的動力學輔助成長，以及氧的固溶以穩定這些氮化膜岩鹽結構，是此些氮化膜可製出之主因，未來更可能拓展至以大氣電漿即可製備出這些氮化膜，應用上有更大的潛力。

英文摘要： This research is a three years' project entitled 'Characterization of conductive nitride films prepared by physical vapor deposition using flowing air.' Here we mainly used air instead of pure nitrogen that has been conventionally used as a reactive gas to prepare conductive titanium nitride (TiN), zirconium nitride (ZrN), and chromium nitride (CrN) films. Characterizations of obtained films were carefully performed. We hope to achieve the goal of green process including energy saving and cost reduction.

Main processing parameters contain high base pressure of 1.3×10^{-2} Pa, i.e., low vacuum, and specified sputtering powers, working pressures, biases, especially, air/Ar flow ratio ranges. The obtained films possessed golden color, oxygen concentration of 10.2~16.7 at%, low resistivity of $40\sim178 \mu\Omega\text{-cm}$, and high hardness of 20~23 GPa, which are consistent with the characteristics of TiN films reported from the literature. Another obtained films also exhibited golden color but with oxygen concentration of 7~10 at%, low resistivity of $115\sim238 \mu\Omega\text{-cm}$, and high hardness of 21~24 GPa, which are consistent with the characteristics of ZrN films. As for

CrN films, no single phase of CrN but Cr/CrN/CrN_xO_y mixed films with low resistivity of 102~260 $\mu\Omega$ -cm and hardness of 19~21 GPa were obtained. The qualities of the obtained TiN and ZrN films are compatible with those prepared by using nitrogen as a reactive gas under low base pressure of 10⁻⁴ Pa (high vacuum). Hence, this air-based deposition technique can reduce significantly the processing time and cost.

Such an air-based deposition technique can be used to prepare successfully several conductive thin films, which is the first report on such subjects. The results can not be predicted by thermodynamics and are apparently due to kinetics-governed reactions. Kinetically- favorable reactions under plasma environments and slight oxygen dissolution that can stabilize the nitride rock- salt's structure are main reasons of the nitride formation. This technique can also be extended to atmospheric plasma techniques. Much more potential applications are expected.

目錄

圖目錄.....	II
一、前言與研究目的.....	1
二、文獻回顧.....	4
三、實驗方法.....	6
3.1 實驗設備及鍍著參數與濺鍍系統.....	6
3.2 分析儀器及操作參數.....	6
四、結果與討論.....	7
4.1 以空氣為反應性氣體製備 TiN 薄膜之結果：.....	7
4.1.1 結晶相與微結構分析.....	7
4.1.2 成分分析.....	12
4.1.3 硬度與電性分析.....	12
4.2 以空氣為反應性氣體製備 ZrN 薄膜之結果：.....	14
4.2.1 結晶相與微結構分析.....	14
4.2.2 成分分析.....	18
4.2.3 硬度與電性分析.....	19
4.3 以空氣為反應性氣體製備 CrN 薄膜之結果：.....	20
4.3.1 結晶相與微結構分析.....	20
4.3.2 成分分析.....	24
4.3.3 硬度與電性分析.....	27
4.4 綜合分析.....	28
五、結論.....	30
參考資料.....	31
補充資料.....	34

圖目錄

圖 1、氮化鈦晶體結構.....	1
圖 2、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值為(6-20)/100 時之 X 光繞射分析。.....	8
圖 3、air/Ar 流量比值在(6~19)/100 之 TiN(111)與(200)相對強度。.....	9
圖 4、air/Ar 流量比值在(6~17)/100 的晶格常數變化關係圖。.....	9
圖 5、鍍著功率 200 W、時間 20 分鐘、定真空 1×10^{-3} torr 下，air/Ar 流量比值在(a) (6~10)/100，(b) (11~15)/100，(c) (16~20)/100 橫截面分析及，(d)膜厚變化關係圖。.....	11
圖 6、不同空氣/氬氣流量比值 (9~15)/100，經 XPS 分析薄膜內之 Ti、N、O 之原子百分比。.....	12
圖 7、以空氣為反應性氣體製備 TiN 之薄膜硬度。.....	13
圖 8、以空氣為反應性氣體製備 TiN 之薄膜硬度電阻率變化。.....	13
圖 9、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/A 流量比值為(05~18)/100 時之 X 光繞射分析。.....	14
圖 10、背景壓力 1.3×10^{-4} Pa、 N_2 /Ar 流量比值為 (9~11)/100、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、時間 20 min 時之 $\theta/2\theta$ 模式繞射分析.....	16
圖 11、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值在(8~18)/100 時，製備出薄膜之(a)部份橫截面分析、(b)膜厚變化關係圖。.....	17
圖 12、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)，工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值為 12/100 時，製備出薄膜之 AES 縱深分析.....	18
圖 13、以空氣為反應性氣體製備 ZrN 之薄膜硬度。.....	19
圖 14、以空氣為反應性氣體製備 ZrN 之薄膜電阻率變化。.....	20
圖 15、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、鍍著功率 400W、air/Ar 流量比為(0-200)/100 之 X 光繞射分析。.....	21
圖 16、背景壓力為 6.7×10^{-4} Pa、鍍著功率 400W、 N_2 /Ar 流量比為(70~200)/100 時之 X 光繞射分析。.....	22
圖 17、air/Ar 流量比值在 0-2.00 的晶格常數變化關係圖。.....	23
圖 18、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W 及偏壓-50 V，沉積後薄膜之晶粒大小分析。.....	24
圖 19、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W，air/Ar 流量比值在(a) 0-0.30, (b) 0.40-2.00 之橫截面分析，(c)膜厚變化關係圖。.....	26
圖 20、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W 不同 air/Ar 流量比(0.02-2.00)沉積後，經 XPS 分析薄膜內之 Cr、N 與 O 原子之成分百分比。.....	26
圖 21、以空氣為反應性氣體製備 CrN 之薄膜硬度。.....	27
圖 22、以空氣為反應性氣體製備 CrN 之薄膜電阻率變化。.....	28

一、前言與研究目的

氮化鈦(TiN)、氮化鋯(ZrN)、氮化鉻(CrN)等氮化物，均屬於岩鹽(rock-salt)型結構，具有許多優異的機械、物理、化學性質，例如高硬度、高熔點、耐磨耗、化學穩定及低電阻等特性 [1-5]。TiN 與 CrN 在機械工業上，常鍍著於工具、模具表面上，做為硬質膜，可延長工具及模具的使用壽命[6-8]。而 ZrN_x 也常被用來做為模具及工具的被覆層，可增加其硬度及耐磨耗之特性；另一方面，亦可應用於極低溫之溫度量測[9]。由於此三種氮化物具備不同的類金屬光澤，因此也廣被用為裝飾性鍍膜[10]，例如錶殼、鏡框、門把等的表面鍍層。在半導體製程之應用上，亦可作為 IC 製程中矽基材與鋁、銅導線之擴散阻障層(diffusion barrier) [4,11-19]。

TiN 其結晶相為 NaCl 的岩鹽結構，如圖 1 所示[20]；此結構中鈦原子周圍有六個氮原子，氮周圍有六個鈦原子，而形成八面體晶胞結構，其具有高硬度(18-21 GPa) [21]、優異之物理、化學性質，如低電阻率 (18~135 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) [5,22]、高熔點、耐磨耗、耐腐蝕等特性 [20,22]，也因為這些優異的特性使得 TiN 被廣泛的應用，此外 TiN 呈現金黃色，此特性在民生裝飾工業上有極重要的應用。

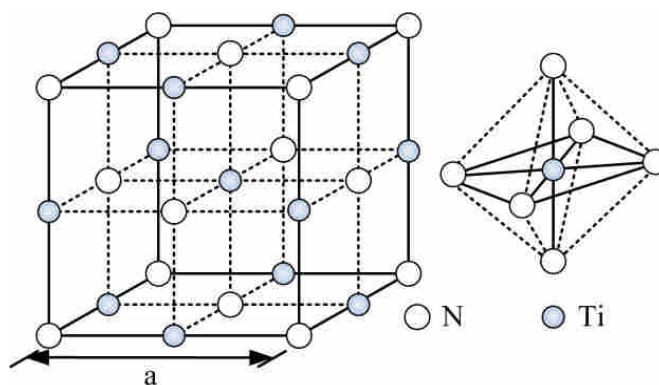


圖 1、氮化鈦晶體結構[20]

在氮原子百分比在 33%~55% 區域裡都可稱為 TiN 結晶相[23]，在此範圍內，N 在 TiN 相中的會產生固溶現象，而固容量上限也未能確定，此一晶體結構可承受極大的空孔缺陷，因此 TiN_x 也成為非計量比 (non-stoichiometric) 的化合物，然而 TiN 的晶格常數也會因氮原子百分比改變而變化，其關係如下所示[24]。

$$N > 50\% \quad a \pm 0.0002 = 0.4415 - 0.000384X \quad (1)$$

$$N < 50\% \quad a \pm 0.002 = 0.4159 + 0.000164X \quad (2)$$

其中 a 為晶格常數， X 為氮原子百分比。當氮原子大於 50% 時，氮原子上升而晶格常數降低，當氮原子小於 50% 時，氮原子上升而晶格常數增加。許多 TiN 的研究文獻報導其電阻率與其化學劑量比有相當的關聯。當薄膜成分接近化學劑量比($N/Ti=1:1$)時，可得到最小電阻率[25-27]。而當其鍍著工作壓力在 0.5-2 Pa 時，可得到其薄膜硬度為 19-26 GPa，而當薄膜厚度達到 0.5 μm 以上，其硬度最高可至 28 GPa。

ZrN 其結晶相亦屬於 NaCl 的岩鹽結構，同樣地，此結構中鋯原子周圍有六個氮原子，形成八面體晶胞結構；ZrN 的性質會因其原子計量比的改變而呈現不同的性質[28]。

CrN 為 6B 族過渡金屬氮化物，它除了有以上氮化物的性質外，其它優異的性質如高抗氧化性、低薄膜內應力、低磨擦係數[29-31]等，隨著通入氮氣流量增加，會依序出現鉻(chromium, Cr)、氮化亞鉻(chromium heminitride, Cr₂N)、CrN 三個穩定相，含氮原子百分比 18%~32.9% 為 Cr₂N 之範圍，而含氮原子百分 49.5%~50% 為 CrN 之範圍。表 1 為 TiN、ZrN 及 CrN 的基本性質資料。

表 1、氮化鈦、氮化鋯及氮化鉻基本資料 [5,7-9,31-35]

	氮化鈦 (TiN)	氮化鋯 (ZrN)	氮化鉻 (CrN)
分子量	61.9	105.2	66.1
密度(g/cm ³)	5.44	7.35	6.14
結晶構造	立方(岩鹽結構)	立方(岩鹽結構)	立方(岩鹽結構)
晶格常數(Å)	4.239	4.574	4.15
空間群組 (space group)	Fm3m(225)	Fm3m(225)	Fm3m(225)
熔點(°C)	2950	2980	1080,1050
比熱(室溫下) (J/kg K)	604	387	-
熱膨脹係數(室溫到 600°C) (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8.1, 9.35, 7.2	7.0-7.2	2.3, 3.1
熱傳導係數(室溫下) (W/mK)	29.1	10.9	11.7
電阻率(μΩ·cm)	18, 25	13.6, 21	640
色澤	金黃色	金黃色	銀色
楊氏模數(GPa)	640, 590	260, 380, 460, 510	400
微硬度(kg/mm ²)	1800-2100, 2900	1520 – 1600	1090, 2500
波松比 (Poisson's ratio)	0.295	0.25, 0.186	0.26

製備氮化膜的方法種類繁多，探討氮化膜製程的文獻更是不勝枚舉，包含了化學氣相沉積法(CVD)、物理氣相沉積法(PVD)、液相沉積法(如：溶膠-凝膠法、水熱法)等，其中 CVD 屬高溫製程，因此受到基板材質種類之限制，且反應性氣體通常具有毒性，而液相沉積法則會有廢液衍生的問題，且如溶膠-凝膠法製程中，常須做後續熱處理才能形成結晶相，水熱法則通常需高溫加壓之壓力釜裝置。而 PVD 製程相較於上述技術具有低溫製程，可直接形成結晶、沒有廢液問題等優點，實屬綠色環保製程。而磁控濺鍍法，電子可

藉由磁場作用提高表面電漿密度，進而提升沉積速率。且較蒸鍍具有較佳的緻密性與附著性，另亦無陰極電弧製程中有金屬微粒問題產生。

在本計畫執行前，尚未發現在物理氣相沉積法中，有利用空氣取代過去 N_2 做為反應性氣體製備氮化物膜之文獻報導。另幾年前，本研究室以 PVD 鍍 Ti 膜時曾因系統漏氣，導致生成金黃色鍍膜，經 XRD 分析為 TiN，顯示 Ti 在電漿環境中也很容易氮化，這啟動了本計畫之構想

以 PVD 製備氮化膜，先前文獻皆以 N_2 (亦有以 NH_3 者)做為反應性氣體，並在電漿或熱源輔助環境中形成氮化膜，反應簡式如下：



M：金屬(如 Ti、Zr、Cr)， N_2 為反應性氣體

由於本研究所製備的 TiN_x 、 ZrN_x 與 CrN_x 均為工業廣為應用之鍍膜，因此以此做為模式系統，以學術上而言，由於文獻中使用磁控濺鍍製備氮化物薄膜皆是以 N_2 (少數用 NH_3) 為反應性氣體，從未有文獻探討以空氣做為反應性氣體製備氮化膜者，而本實驗室基於過去相關經驗，發覺此中涉及不僅是熱力學特別是複雜動力學問題，有學術研究之重大價值。而以工業應用而言，以 N_2 做為反應性氣體，製備氮化膜，為了避免腔體殘留氣體均需將背景壓力抽至高真空(10^{-6} torr)，再通入氣體至工作壓力，一般約需 0.5~2 小時，時間隨腔體大小而有不同。若以空氣取代氮氣，則背景壓力可大幅提高，此製程甚至可直接抽至工作壓力(10^{-3} torr)即可製備氮化膜，如此只需 2~3 分鐘，將可大幅縮短製程時間，簡化生產步驟，甚至可能不需高真空之設備，以機械幫浦即可達成此一條件，甚至未來更有大氣應用潛力。因此本研究除了有學術之新穎性外，更可達到節省能源及綠色製程之目標，亦有極大工業應用潛力。

因此本研究主要是利用物理氣相沈積法，以空氣取代 N_2 作為反應氣體，用以製備 TiN、ZrN 和 CrN 薄膜，研究中所使用之空氣為除水之壓縮空氣，並以純 N_2 之反應性氣體做為對照組，並分析形成之 TiN、ZrN 和 CrN 薄膜特徵，包含顏色、結晶相、微結構、組成、電性及硬度等。進而了解空氣應用於反應性氣體對氮化膜生成之影響。預期可以低成本製程製備高品質之功能性氮化膜。

二、文獻回顧

利用物理氣相沉積法(PVD)製備 TiN 薄膜，最早在 1932 年 Berghaus [36]提出以活化反應蒸鍍(activated reactive evaporation, ARE)製備 TiN 之德國專利，在 1967 年 Wasa 等人 [37]利用反應式濺鍍(reactive sputtering)製備 TiN 薄膜其電阻率為 $300 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。而 Bunshah 等[38]才是真正 ARE 法應用在冶金鍍膜領域之創始者，他們在 1972 年利用此法通入 N_2 或 NH_3 製備出 TiN_x 膜。另 Kato 等人[39]在 1975 年利用化學氣相沉積法通入 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 氣氛成長 TiN 薄膜，隨後 TiN 薄膜便被研究學者廣泛探討。Sundgren [22]則在 1985 年發表回顧性文章中整理了 TiN 塊材與薄膜製程的文獻。

1990 年, Vasile[40]利用 XPS 與 RBS 分析去除表面氧化層後的 TiN 薄膜,發現 TiN 薄膜仍含有氧，且其氧與鈦的鍵結相似氧化鈦 TiO 。而 Matsuoka 等人 [41]同樣利用 XPS 分析 Ti 的鍵結，報導指出其包含純 Ti、TiN、 TiO_2 、TiC，及 TiN_xO_y 的鍵結。Colligon [42]則提出 TiN 薄膜的顏色隨著其化學成分及鍵結不同而改變，一般常見的金黃色 TiN 薄膜其含有 95%的 TiN 及 5%的 TiN_xO_y 。另外，N/Ti 的比例會隨著氮含量增加而改變其比例，Huang 等人[43]認為由 0.4 到 1.1 都屬於 TiN 的結構。Nakano 等人[44]研究指出利用濺鍍法製備 TiN 薄膜,當其背景壓力為 3×10^{-4} Pa 時，薄膜中仍含有 10~20%的氧含量。

在 ZrN 方面於 1975 年 Izumi 等[45]就利用反應性射頻(RF)濺鍍通入 Ar/N_2 ，在玻璃上製備出 ZrN_x ，且 ZrN_x 較早相關的 PVD 製程專利則由 Hofmann[46]提出。在 1997 年 Wu 等人 [47] 利用直流式磁控濺鍍法來鍍著 ZrN 薄膜，選用基材為 Si 和玻璃，通入 Ar 和反應性氣體 N_2 ，鍍著功率為 2 kW，基材溫度 320°C ；改變通入的工作氣體 N_2/Ar 之比值來鍍著 ZrN 薄膜；當通入的 N_2 比例小於 10%時，所鍍著的 ZrN 薄膜其電阻率為 $200\sim 1000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ；當 N_2 比例為 50~60%時，薄膜其電阻率為 $10\sim 15 \Omega\cdot\text{cm}$ 。將所鍍著的薄膜在空氣氣氛下進行熱處理，發現高電阻率的 ZrN 薄膜其在 300°C 下時，有較高的抗氧化性質，可應用於高電阻的薄膜電阻器。在 2001 年 Nose 等人 [48] 使用直流式磁控濺鍍法在 SUS 304 不鏽鋼基材上鍍著 ZrN 薄膜，使用 N_2 做為反應性氣體，背景壓力為 5×10^{-5} Pa，固定鍍著時之電流為 4 A，工作距離為 115 mm；通入 N_2 流量固定為 8 sccm，改變通入的 Ar 流量，分別為 12、40、80 sccm；當通入的 Ar 分壓越高時所鍍著的 ZrN 薄膜其含氧量將越高，通入的 Ar 為 80 sccm 時所鍍著的 ZrN 薄膜，經 XPS 分析，氧含量約 15.5 at%，薄膜其電阻率為最低值 $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ；可以發現雖然只通入 N_2 做為反應性氣體，但所鍍著的 ZrN 薄膜內仍含有氧。

至於 CrN 薄膜製備之相關文獻，1986 年 Shih 等人 [49]藉射頻反應性濺鍍通入 N_2 製備出 Cr-N 薄膜，1997 年 Ando [50]等人以直流磁控濺鍍製得 Cr 和 CrN_x 薄膜。以及 Ziebert 等 [35]發表了回顧 1987~2005 年製備多層氮化膜(包含 TiN、ZrN、CrN)的文獻。在 2001 年 Wei 等人[51]使用直流式磁控濺鍍法鍍著 CrN 薄膜，選用基材為 Si，背景壓力抽至 3.2×10^{-5} Pa，工作氣體為 Ar，反應氣體為 N_2 ， N_2 分壓改變範圍 0~40%，腔體總壓固定為 0.67 Pa，電漿密度固定為 0.48 W/cm^2 ；隨 N_2 分壓增加，出現 $\alpha\text{-Cr}+\beta\text{-Cr}_2\text{N}\rightarrow\beta\text{-Cr}_2\text{N}\rightarrow\beta\text{-Cr}_2\text{N}+\text{CrN}\rightarrow\text{CrN}$ 的相變化，當 N_2 分壓達 20%時為 CrN 相，由於過量 N 原子使晶格扭曲或殘留應力的因素，CrN(111)繞射峰往低角度偏移，當 N_2 分壓為 15%時，薄膜中含 Cr_2N 與 CrN 的混合相或晶格扭曲的 Cr_2N ，薄膜有最高硬度值約 18 GPa。在 2001 年 Barata 等人[52]使用射頻式磁控濺鍍法鍍著 CrN 薄膜，選用基材為不銹鋼，通入 Ar 與 N_2 流量分別為 60

sccm 與 0~60 sccm，鍍著功率 500 W，偏壓-50 V，工作距離 6.5 cm；隨 N₂ 流量增加，範圍為 2~10 sccm 時，在 2θ 為 43° 的位置出現高強度且寬化之繞射峰，此時薄膜中存有 Cr、Cr₂N、CrN 或 Cr_xN_y 相，薄膜硬度亦隨 N₂ 流量變化，當 N₂ 流量為 2 sccm，由於晶粒細化與 Cr₂N 相，硬度達 42 GPa，當 N₂ 流量為 10~60 sccm，薄膜主要為 CrN 相，硬度值隨流量上升，殘留應力也隨之增加，最高硬度值為 45 GPa。在 2004 年 Martinez 等人[53]使用直流式磁控濺鍍法鍍著 CrN 薄膜，選用基材為 Si，背景壓力抽至 10⁻⁵ Pa 以下，工作氣體為 Ar，反應氣體為 N₂，鍍著功率固定為 150 W，改變氮分壓比例 0.25~1 進行鍍著；隨 N₂ 分壓增加，電阻率變化約為 1.2~7 Ω-cm。

由於本實驗所使用的反應性氣體為空氣，其中含有氧，因此也搜尋以 PVD 法同時通入 N₂、O₂ 為反應性氣體來製備薄膜之文獻。於製備 TiN 中發現過去文獻通入 N₂/O₂ 為反應性氣體時所製備出來的薄膜為 TiN_xO_y，然而 TiN_xO_y 畢竟與 TiN 之結構不同，另有文獻[54]報導製備 TiN_xO_y 的有一個試片所使用 N₂、O₂ 比例為接近空氣 80 比 20 的比例，然鍍著出來的試片則為紫藍色，電阻率 419 μΩ-cm，氧含量達 30 at%，不符合 TiN 特徵，其所鍍著之薄膜為 TiN_xO_y。另有以 N₂/O₂ 製備出的薄膜為 ZrN_xO_y、ZrN_xO_y 與 ZrN 二者結構有些許不同，X 光繞射分析(XRD)結果主要顯示為 ZrN 結晶相和少許的非結晶相。X 光光電子能譜分析(XPS)薄膜含有 ZrO₂、ZrN 和 ZrON 之鍵結，另所獲之電阻率及氧含量都偏高，不符合 ZrN 特徵，其所鍍著之薄膜認定為 ZrN_xO_y，亦即並未有以空氣做為反應性氣體來鍍著 ZrN_xO_y 薄膜之相關研究。另有以空氣做為反應性氣體來鍍著 CrN_xO_y 薄膜之相關研究者[55]。

綜合以上文獻資料得知，至今以 PVD 製備氮化膜，均皆以 N₂ 或 NH₃ 做為反應性氣體，氣體須經純化過程，製程中亦須先抽至高真空(背景壓力 < 1×10⁻⁴ Pa)等。尚未有文獻報導指出在 PVD 製程中可以空氣取代過去使用之 N₂ 製備氮化物薄膜者。若能以空氣取代 N₂，在沈積的過程，則毋須先抽至高真空，亦即背景壓力可大幅提高，且能直接在較低真空下，沈積出氮化物薄膜，將能大幅縮短製程時間，降低製程成本。

三、實驗方法

3.1 實驗設備及鍍著參數與濺鍍系統

本研究所使用的鍍膜設備為直流式磁控濺鍍系統(DC magnetron Sputtering System)。濺鍍時所使用的的基材為 p-type (100)及 n-type (100)之矽晶片。本直流磁控濺鍍系統是利用機械幫浦及冷凍幫浦抽氣，腔體大小為 $500 \times 500 \times 400 \text{ mm}^3$ ，背景壓力為 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (低真空)，製程使用氣體為純度 99.999% 之氬氣與經除水之壓縮空氣。鍍著 TiN 時，固定工作壓力為 $1 \times 10^{-3} \text{ torr}(= 0.13 \text{ Pa})$ ，使用靶材為 Ti 純度為 99.995%，改變 air/Ar 的比值 [(0~20)/100] 來進行實驗，其他的實驗參數為固定功率 200 W、時間 20 分鐘、偏壓 -50 V 下進行，並以氬氣所鍍著之 TiN 薄膜為對照組；鍍著 ZrN 時，亦固定工作壓力為 $1 \times 10^{-3} \text{ torr}(= 0.13 \text{ Pa})$ ，並使用靶材為純度 99.995% 之鋯靶，改變 air/Ar 的比值 [(5~18)/100] 來進行實驗，其他的實驗參數為固定功率 200 W、時間 20 分鐘、偏壓 -50 V 下進行，且以氬氣所鍍著之 ZrN 薄膜為對照組；鍍著 CrN 時，使用靶材為純度 99.995% 之鉻靶，並固定 Ar 流量，利用改變 air/Ar 的比值 [0~2.00] 來進行實驗，其他的實驗參數為固定功率 400 W、時間 20 分鐘、偏壓 -50 V 下進行，並以氬氣所鍍著之 CrN 薄膜為對照組。

3.2 分析儀器及操作參數

將反應後之試片以去離子水清洗並吹乾後，以肉眼觀察試片表面顏色及外觀變化，再以光學顯微鏡(Optic Microscope, OM)，其型號為 OLYMPUS BH-2，觀察反應後試片表面之變化。另使用 X 光繞射分析儀(X-Ray Diffractor, XRD)，其型號為 MacScience MPX3，分析反應前後試片之結晶相。其中 X 光使用的靶材為銅靶($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154 \text{ nm}$)，能量為 3 kW，加速電壓與電流分別為 40 kV 和 30 mA。至於微結構分析所使用的儀器為場發射掃描式電子顯微鏡(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)，其型號為 JEOL JSM-6700F，使用的燈絲為冷陰極式，解析度為 1 nm (15 kV)，本實驗的操作加速電壓為 3 kV，加速電流為 10 μA 。

經過 DC sputtering 鍍著後的 TiN 和 CrN，為進一步探討其薄膜內的化學組成，利用 X 光光電子能譜儀(XPS, Physical Electronics PHI 1600)分析其材料表面組織形態、表面成分元素鍵結。而製備後的 ZrN 則利用歐傑電子能譜儀(Auger electron spectroscopy, AES)，型號為 Auger 700 PHI Xi，分析其 ZrN 薄膜中元素的分佈。硬度分析所使用的儀器為奈米壓痕儀(TriboLab Hysitron)，其型號為儀器型號為 TriboLab, Hysitron, USA，主要是用來量測所鍍著之薄膜的機械特性。電性分析所使用的儀器為 EVERBEING SR-4 四點探針(4-Point Probe)，而量測薄膜時所使用之電壓電流計型號為 KEITHLEY 2400，依樣品不同類型則輸入 1–100 mA 之電流量比測試片的電壓值，再利用歐姆定律計算其電阻再乘上形狀校正因子即為片電阻(R_s)，而試片形狀校正因子則是參考 ASTM F390-97 中的形狀因子對照表。最後薄膜電阻率為薄膜片電阻(R_s)乘上薄膜厚度(T_f)，其中薄膜厚度則是經由 FE-SEM 分析薄膜橫截面算得。

四、結果與討論

本實驗之目標是期望以空氣取代傳統氮氣作為反應性氣體，並在高背景壓力下 (1.3×10^{-2} Pa, 低真空)，製備出 TiN、ZrN 和 CrN 薄膜，故以下結果分成三部分，第一部分為製備 TiN 之結果，第二部分為 ZrN 之結果，第三部分則為 CrN 之結果。

4.1 以空氣為反應性氣體製備 TiN 薄膜之結果

4.1.1 結晶相與微結構分析

根據生成之薄膜顏色顯示當鍍著的功率 200 W、時間 20 分鐘、偏壓 -50 V，工作壓力固定為 1×10^{-3} torr 下。發現在 air/Ar 的流量比值為 (9~12)/100 所鍍著的薄膜為金黃色，初步判定符合 TiN 顏色特徵。進一步以 X 光繞射分析儀進行分析，不同 air/Ar 流量比值 (6~20)/100 下之結果，如圖 2 所示。由圖中可以觀察在 36.7° 、 42.6° 有明顯繞射峰，經比對 TiN JCPDS (卡號：38-1420) 後，分別為 TiN(111)、(200) 之特徵峰。當 air/Ar 流量比值在 6/100 時 TiN 之結晶相產生，其繞射曲線能觀察到其背景雜訊值較大，特徵峰強度較低。當 air/Ar 流量比值增加為 9/100 時，由特徵峰計算織構係數，發現 TiN 之優選方向為 (111)；隨著 air/Ar 流量比值增加達到 12/100 時，TiN 之優選方向會由 (111) 轉變為 (200)。且 air/Ar 流量比值增加為 15/100 時，其繞射峰比對 TiN 之 JCPDS 則往高角度偏移。當 air/Ar 流量比值增加到 18/100 時繞射峰會變的很弱，到了 20/100 幾乎觀察不到任何特徵峰，由實驗的數據推論薄膜可能轉變為非晶質結構的 TiN_xO_y ，而我們也能觀察到此氣體比值下所鍍著之薄膜呈現半透明的狀態，這時所鍍著的半透明薄膜可能為非晶質結構的 TiN_xO_y 。

將試片以 XRD 在 θ - 2θ 模式下所量測到的 (111)、(200) 兩個特徵峰，藉由計算其積分面積換算相對強度的變化後，對 air/Ar 流量比值作圖，如圖 3 示。由圖中發現 air/Ar 流量比值在 6/100 時，優選方向為 (111)，當 air/Ar 流量比值增加時，TiN(111) 的強度逐漸減弱，TiN(200) 會增強，當 air/Ar 流量比值為 10/100，TiN(200) 的強度會隨空氣比值增加快速的升高，air/Ar 流量比值到了 13/100 後會呈現平穩的趨勢，到了 17/100 後 TiN(200) 又會逐漸下降，此時在 XRD 的分析中繞射峰會變的很弱。

另外亦使用 XRD 結果以下式計算薄膜的晶格常數 [56]:

$$a = a_0 + K \times \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (4)$$

其中 a 為各晶面所計算之晶格常數， K 為常數， θ 為繞射角，將 a 與 $\cos 2\theta / \sin \theta$ 作圖可以得到一截距 a_0 ， a_0 即為薄膜之晶格常數。我們將計算所得的晶格常數與 air/Ar 流量比值作圖，結果如圖 4 所示，由圖發現晶格常數會隨著空氣流量比值上升而下降，我們以 TiN 之 JCPDS (38-1420) 之晶格常數 ($a_0 = 0.42417$ nm) 為參考值。晶格常數會隨著空氣流量比值增加而下降，但是仍較 TiN 的參考值大，可能是固溶氧與計量比的變化之故，使得晶格常數增加 [57-58]。而當 air/Ar 流量比達到 15/100 時，形成 TiN_xO_y 薄膜，此時晶格常數則會下降。

接著，以場發射掃描式電子顯微鏡進行薄膜橫截面微結構分析，圖 5(a)-(c) 為 air/Ar 流量比值在 (6~20)/100 之間所顯示的薄膜橫截面分析，皆為柱狀結構，隨著 air/Ar 流量比值增加至 20/100 時，仍然是柱狀晶結構，而此柱狀結構較粗。根據過去有許多文獻報導過不同參數對微結構的影響 [59-61]，隨反應性氣體流量不同而改變。一開始限於反應的

氣體太少，因此使得結構晶粒呈現細小的柱狀結構，然而隨著氣體流量增加，晶粒也隨著增加。其次將薄膜厚度對 air/Ar 流量比值作圖，如圖 5(d)所示，隨流量比值增加，薄膜變薄，沉積速率下降。推測其原因可能為：(1)反應性氣體變多，相對的濺射氣體變少，(2)帶負電粒子產生反濺鍍，(3)靶材毒化濺鍍速率改變。

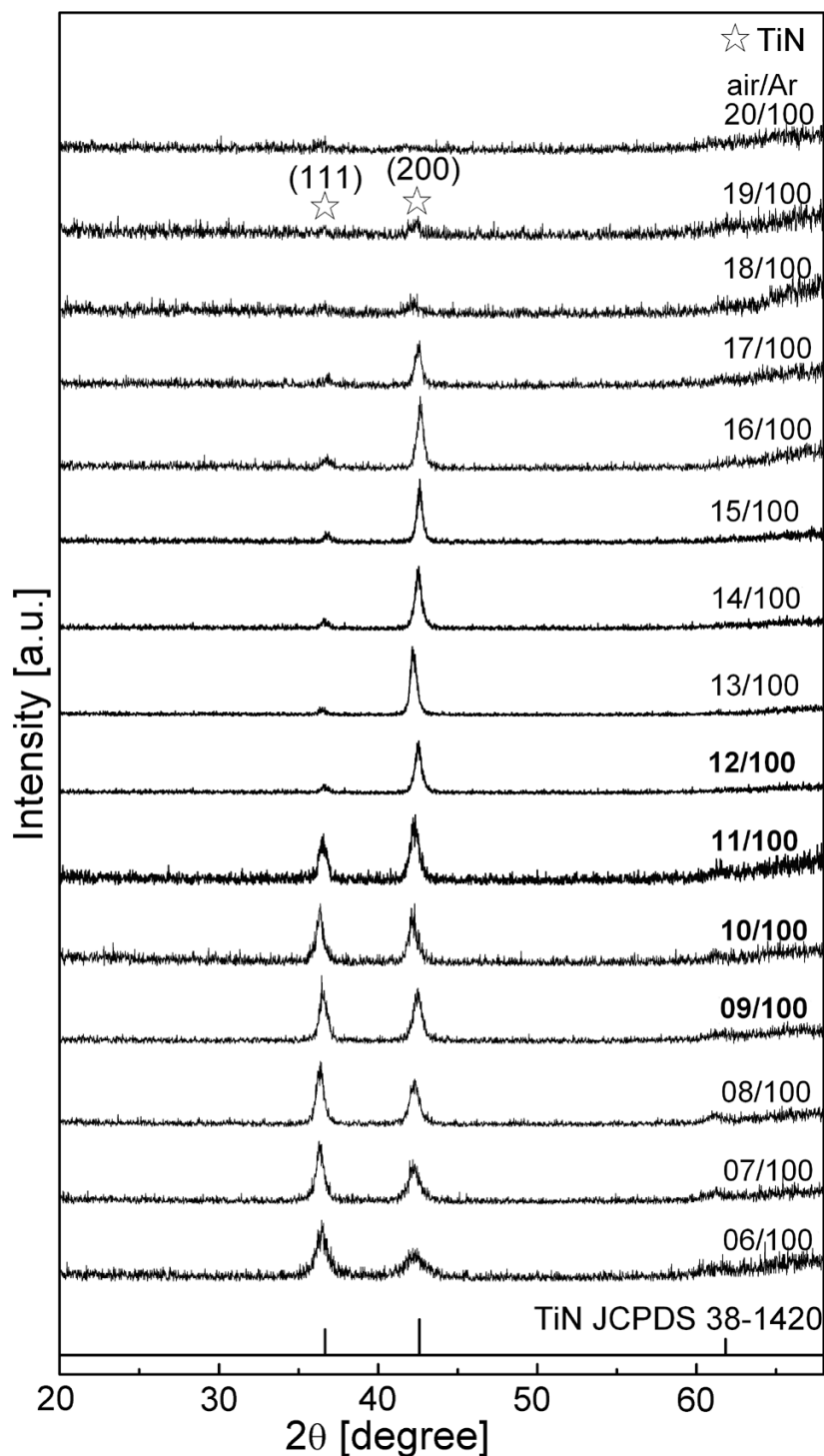


圖 2、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值為(6-20)/100 時之 X 光繞射分析。

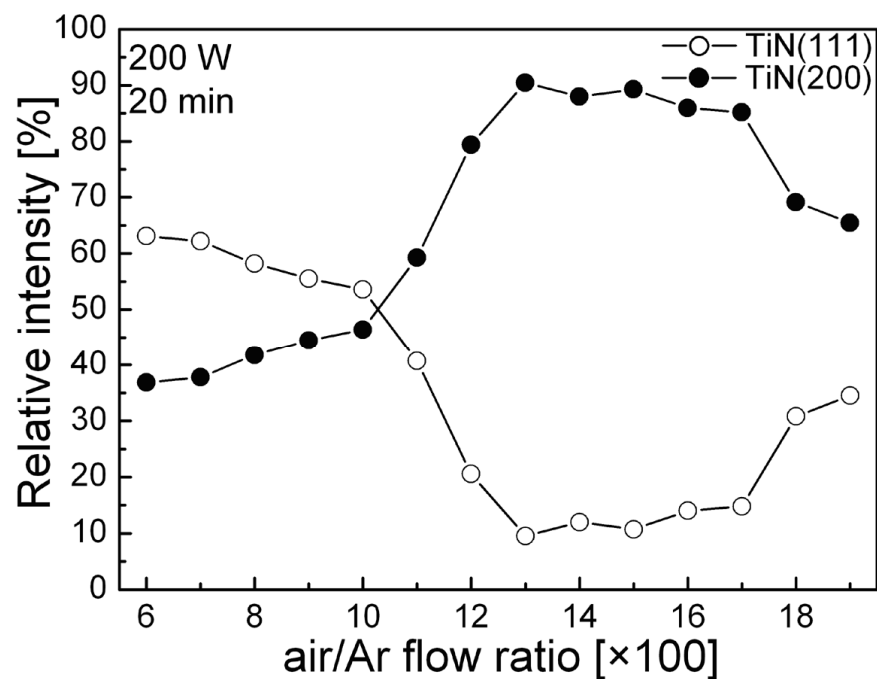


圖 3、air/Ar 流量比值在(6~19)/100 之 TiN(111)與(200)相對強度。

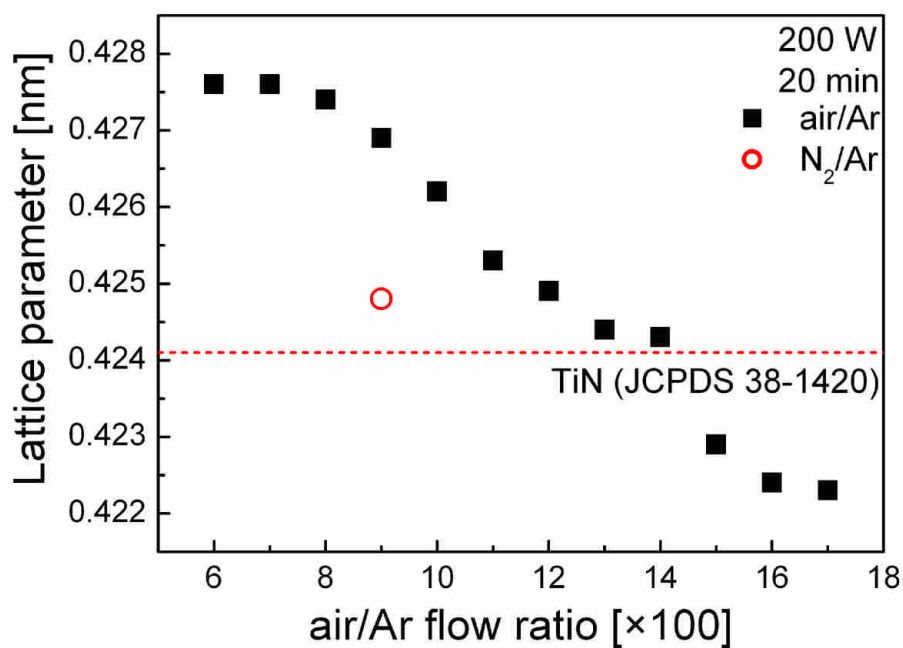
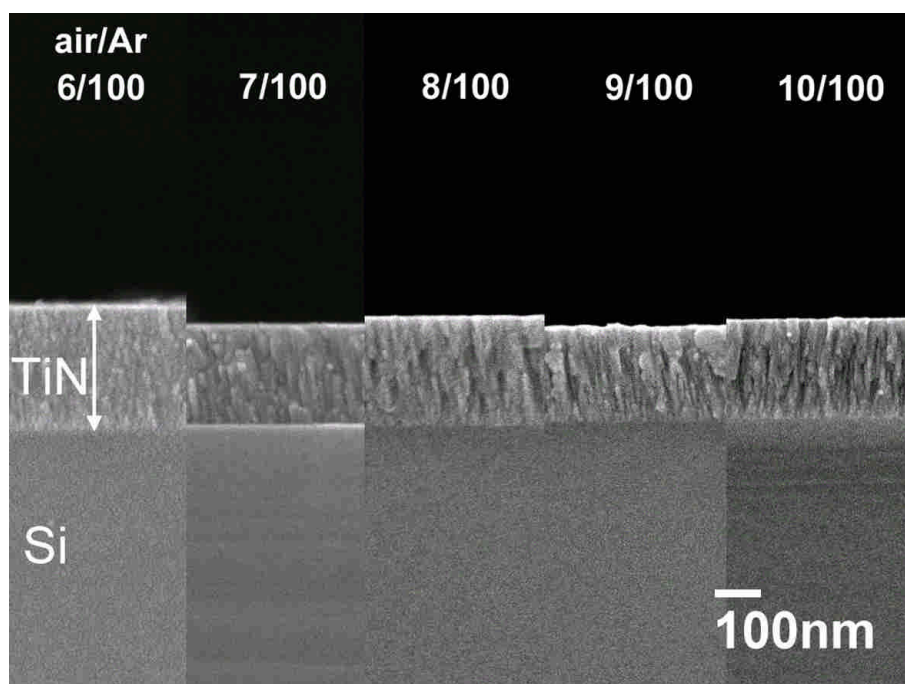
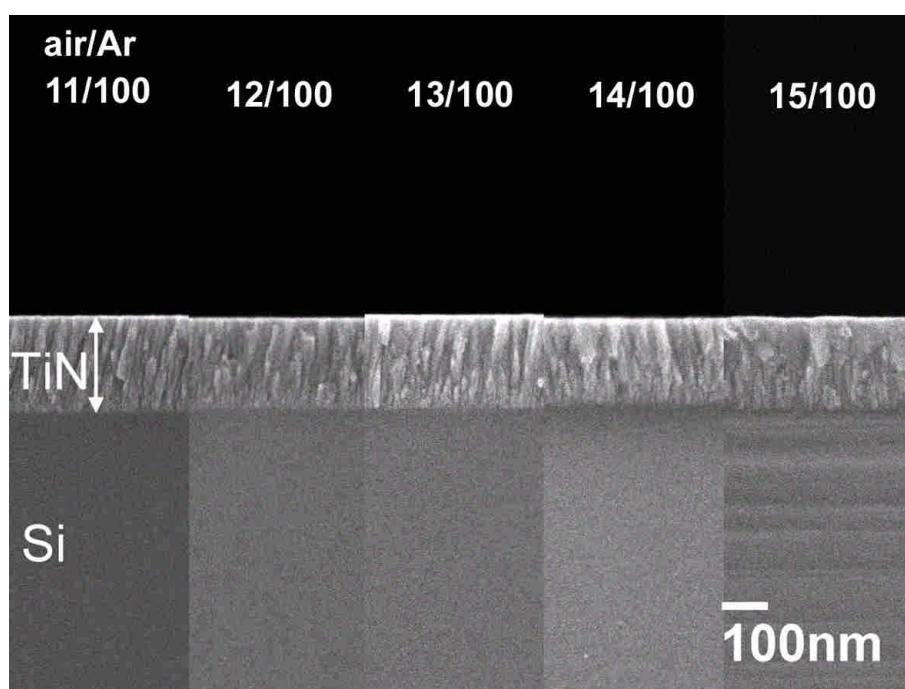


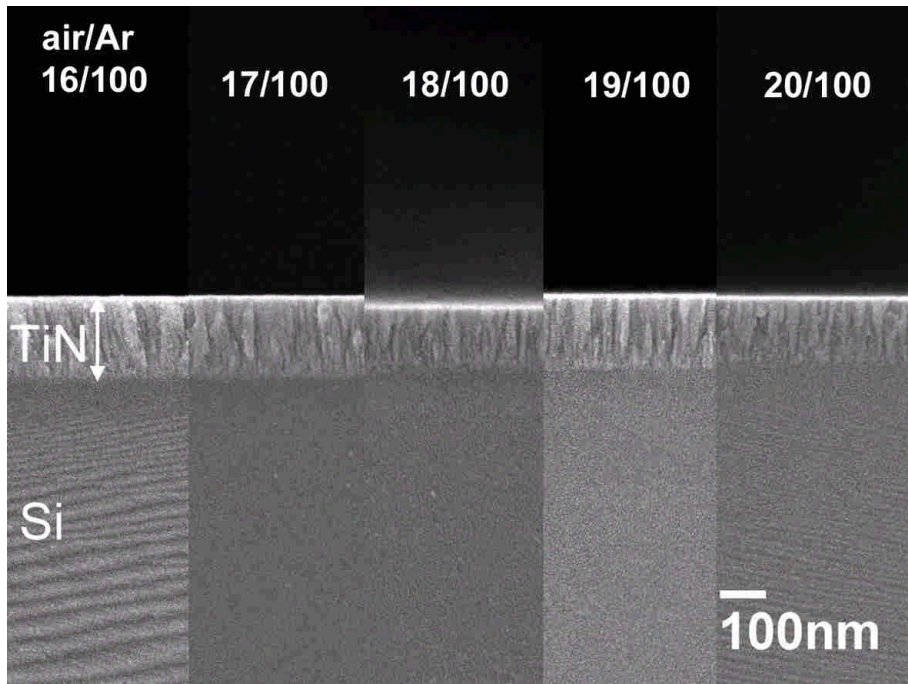
圖 4、air/Ar 流量比值在(6~17)/100 的晶格常數變化關係圖。



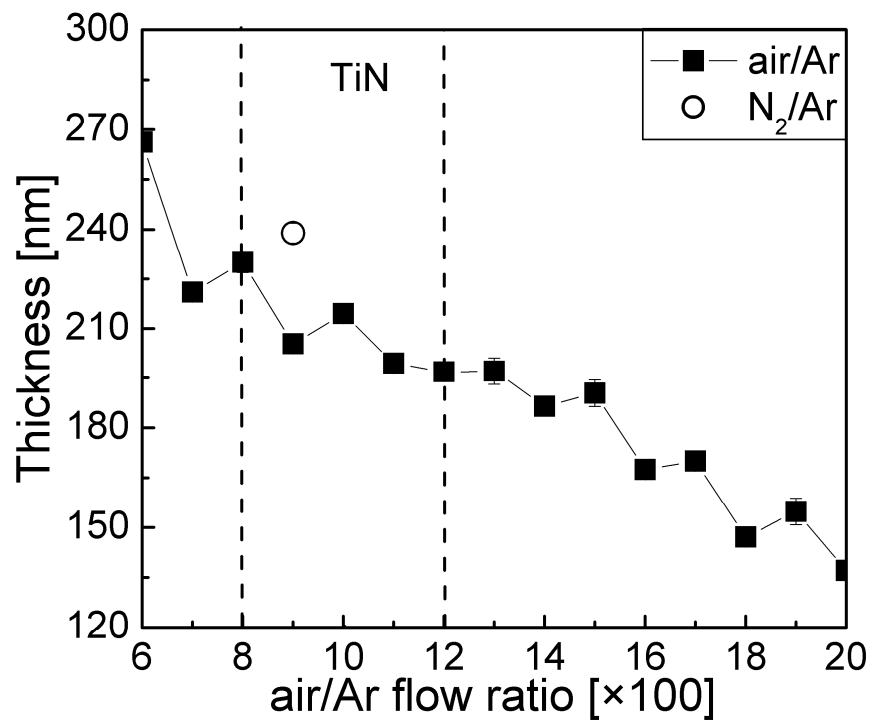
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 5、鍍著功率 200 W、時間 20 分鐘、定真空 1×10^{-3} torr 下，air/Ar 流量比值在(a) (6~10)/100，(b) (11~15)/100，(c) (16~20)/100 橫截面分析及，(d)膜厚變化關係圖。

4.1.2 成分分析

進一步利用 XPS 來量測薄膜中的組成，並且與 air/Ar 流量比值作圖，其結果如圖 6 所示，當 air/Ar 流量比值在 9/100 時鈦原子與氮原子的百分比是相同的，氧原子的含量約在 10 at%，隨著 air/Ar 流量比值增加，鈦與氮是呈現下降的趨勢，氧是隨著 air/Ar 流量比值增加而上升。由圖 3 發現當空氣流量增加時，TiN 薄膜的優選方向會由(111)轉變為(200)，根據 XPS 的分析結果，如圖 6 所示，當優選方向為(111)時薄膜之氧含量小於(200)的氧含量，在過去文獻中，以表面能與應變能觀點[62]來討論薄膜優選方向時，發現膜厚會影響薄膜的優選方向，然而本實驗發現在 air/Ar 流量比值(8~15)/100 時，薄膜厚度差異不大，但優選方向卻會改變。我們再以可鍍出 TiN(200)方向的條件，鍍著較長時間，以達到較厚之薄膜，當鍍著 40 分鐘後膜厚約有 460 ± 5 nm，經 XRD 分析發現仍然是 TiN(200)的優選方向，且強度有增加趨勢，顯示薄膜中的氧含量可穩定 TiN(200)之優選方向。

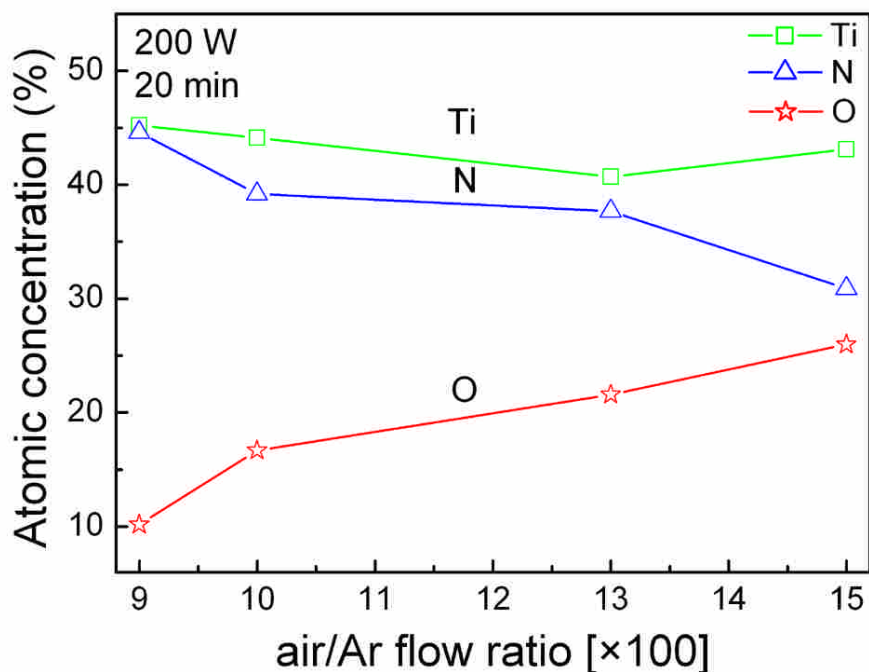


圖 6、不同空氣/氬氣流量比值 (9~15)/100，經 XPS 分析薄膜內之 Ti、N、O 之原子百分比。

4.1.3 硬度與電性分析

接著利用 Oliver-Pharr 的關係式[63]，量測不同 air/Ar 流量比值所生成的薄膜之硬度，如圖 7 所示，結果發現硬度會隨著 air/Ar 流量比值增加時上升，到了 air/Ar 流量比值 10/100 時會轉為下降，圖中以虛線區隔的範圍為符合 TiN 特徵的範圍，此區所量測到的硬度為 20~23 GPa。由薄膜的硬度變化趨勢，我們推測此與薄膜中氮、氧含量及微結構都有關係。air/Ar 流量比值在 10/100 時硬度約為 23 GPa，這樣的結果我們推測是氧原子固溶所造成的影響[64]，當氧更高時，晶相為 TiN_xO_y ，硬度卻會下降。

利用四點探針量測其電阻率，結果如圖 8 所示。當 air/Ar 流量比值在 1/100 時電阻率

約為 $135 \mu\Omega\text{-cm}$ ，隨著通入的空氣增加電阻率會先上升，在 air/Ar 流量比值 3/100 電阻率會升高到 $212 \mu\Omega\text{-cm}$ ，隨之電阻率又會下降，最低的電阻率出現在 air/Ar 流量比值 9/100，約為 $41 \mu\Omega\text{-cm}$ ，接著電阻率又會隨著空氣流量增加而上升，由圖 8 可以得知當 air/Ar 流量比值(6~12)/100 範圍內所測得之電阻率為 $41\sim116 \mu\Omega\text{-cm}$ ，符合 Sundgren [22] 所彙整的文獻中 TiN 的電阻率在 $18\sim135 \mu\Omega\text{-cm}$ 的範圍。

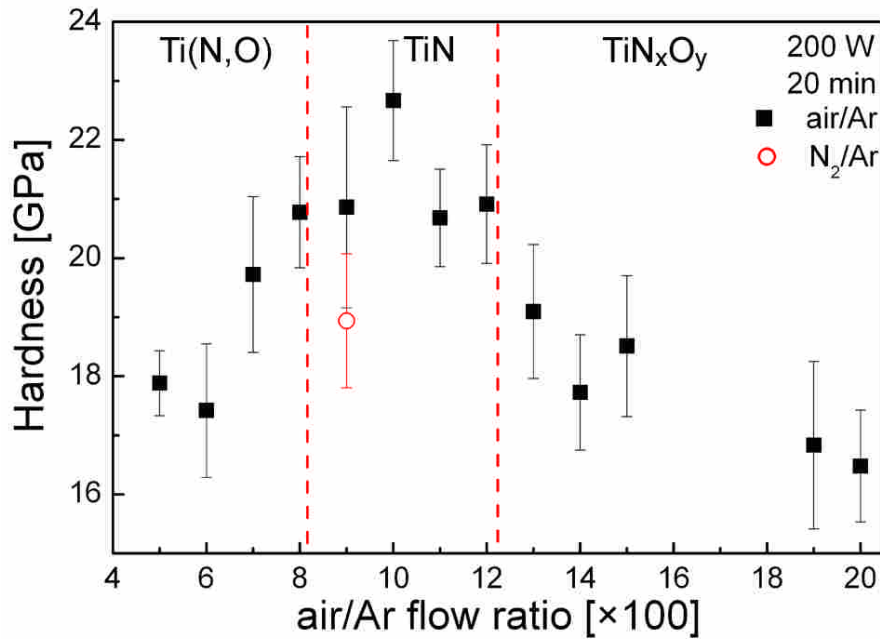


圖 7、以空氣為反應性氣體製備 TiN 之薄膜硬度。

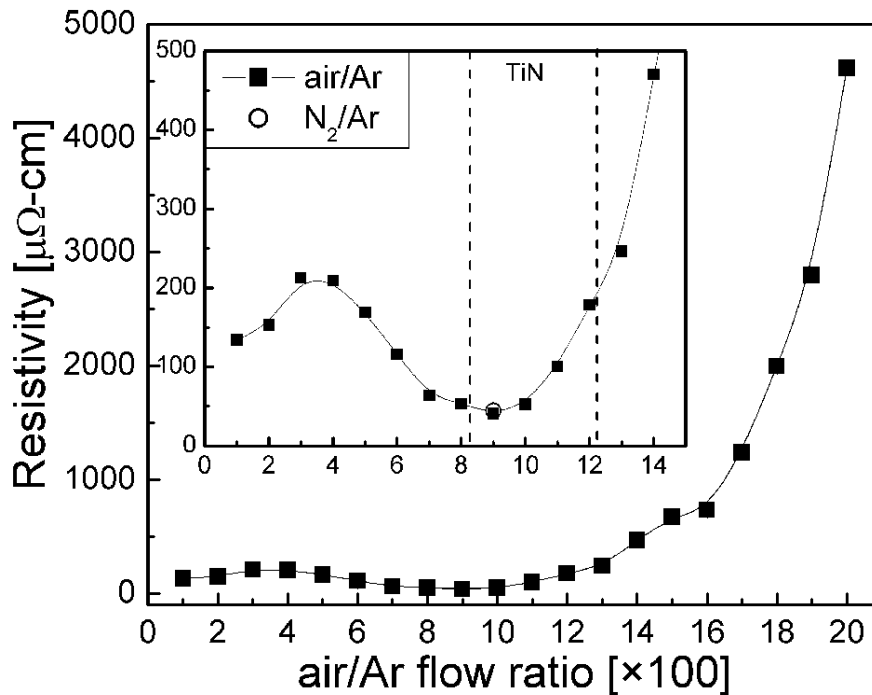


圖 8、以空氣為反應性氣體製備 TiN 之薄膜硬度電阻率變化。

4.2 以空氣為反應性氣體製備 ZrN 薄膜之結果

4.2.1 結晶相與微結構分析

當背景壓力 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、鍍著的功率 200 W、時間 20 分鐘、偏壓 -50 V，工作壓力固定為 0.13 Pa，發現當通入不同 air/Ar 流量比值時，試片外觀顏色呈現多元性的顏色變化，隨著 air/Ar 流量比值的增大，試片外觀顏色由銀白色變成淡黃色，由淡黃色變成金黃色，再由金黃色變成深黃色再轉變成紫藍色。air/Ar 的流量比值在 (8~13)/100 所鍍著的薄膜為金黃色。且比對低背景壓力 1.3×10^{-4} Pa (高真空) 下，以 N_2 作為反應性氣體之 ZrN 薄膜相比，其薄膜顏色相似皆為金黃色，初步判定符合 ZrN 之顏色特徵。另進一步以 X 光繞射分析儀進行分析。

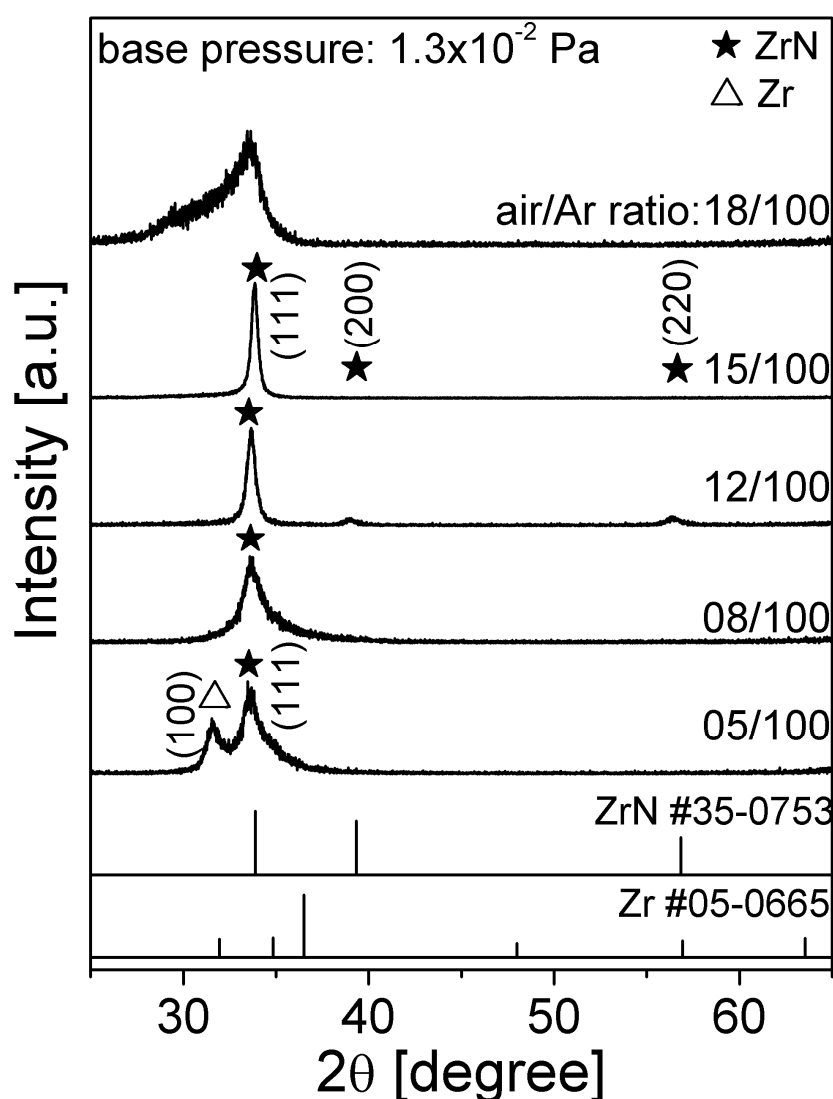


圖 9、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/A 流量比值為 (05~18)/100 時之 X 光繞射分析。

當高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa)下，通入不同 air/Ar 流量比值 (5~18)/100 之 X 光繞射圖結果，如圖 9 所示，使用 $\theta/2\theta$ 模式繞射法進行分析，掃描範圍由 25° 至 65° 。由結果顯示，當通入 air/Ar 流量比值為 5/100 時， 2θ 在 31.5° 與 33.5° 有特徵峰的產生，比對 Zr JCPDS (卡號: 05-0665) 與 ZrN JCPDS (卡號: 35-0753)，結果為 Zr (100) 及 ZrN (111) 之繞射峰。然而其 Zr (100) 繞射峰位置比對 JCPDS 卡號略往低角度偏移，推測是由於結構轉變為 ZrN 相所造成的。推測在此流量下所製備之薄膜為 Zr + ZrN 混合相。隨著通入 air/Ar 流量比值的增加為 8/100，其 2θ 在 34° 只剩下一根明顯的繞射峰，其為 ZrN (111)，而 Zr (100) 繞射峰逐漸減少。當 air/Ar 流量比值為 (12~15)/100 時，於 $2\theta = 33.9^\circ$ 、 39.3° 、 56.8° 有繞射峰的產生，比對 ZrN JCPDS (卡號: 35-0753) 相符，分別為 ZrN (111)、(200)、(220) 之繞射峰，如圖中的實心星號表示。在此 air/Ar 流量比值範圍，其繞射曲線的背景雜訊值為較低，而且有明顯的繞射峰。然而仔細觀察 air/Ar 流量比值 15/100，其 ZrN (111) 繞射峰明顯往高角度偏移，推測是由於氧固溶在 ZrN 結構的含量偏高，導致繞射峰往高角度偏移 [65-66]。當 air/Ar 氣體流量比值為 18/100 時， 2θ 在 33° 左右出現很寬繞射峰訊號，推論薄膜可能轉變為非晶結構的 ZrO_xN_y ，且在此氣體比值下所鍍著之薄膜呈現半透明的狀態，推論本研究所鍍著的半透明薄膜可能為非晶結構的 ZrO_xN_y 。綜合上述之 XRD 分析結果，隨著通入不同 air/Ar 流量比值，初步判定可通入空氣作為反應性氣體，在高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa，低真空)製備出之薄膜具 ZrN 岩鹽型結構特徵。由下式[67]計算後能得知在背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、時間 20 min 下，通入 air/Ar 所鍍著之 ZrN 優選方向均為 (111)。

$$P(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (5)$$

其中 $I(h_i k_i l_i)$ 為試片經 XRD 所得之繞射強度值， $I_0(h_i k_i l_i)$ 為 JCPDS 上之繞射強度， n 為訊號峰之個數， $P(h_i k_i l_i)$ 為優選面之優選係數，當 $P(h_i k_i l_i)$ 為最大時為其優選面。

本研究亦利用 N_2 為反應性氣體來鍍著薄膜做為對照用，以不同比值之 N_2/Ar 於 Si (100) 上鍍著薄膜，鍍著之薄膜呈現鏡面金黃色外觀，分別將鍍著之試片以 XRD 分析其結晶相如圖 10 所示，由繞射峰能發現 2θ 在 33.9° 、 39.3° 、 56.8° 有特徵峰的產生，比對 JCPDS 資料庫發現與卡號 35-0753 相符，分別為 ZrN (111)、(200)、(220) 之特徵峰，由公式 2 計算能得知 N_2 所鍍著之 ZrN 優選方向亦為 (111)。由此可發現利用 air 做為反應性氣體來鍍著 ZrN 薄膜，和通入 N_2/Ar 來製備之 ZrN 薄膜，經 XRD 分析之結果皆為 ZrN 之繞射峰，更可證明本實驗成功利用 PVD 通入 air 做為反應性氣體鍍著出 ZrN 薄膜，而且本實驗在高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa)下通入適當 air/Ar 流量比值即可鍍著出 ZrN 薄膜，更可顯示出本實驗製備 ZrN 薄膜之製程，可大幅減少抽真空的時間，達到以節能製程來製備 ZrN 薄膜。

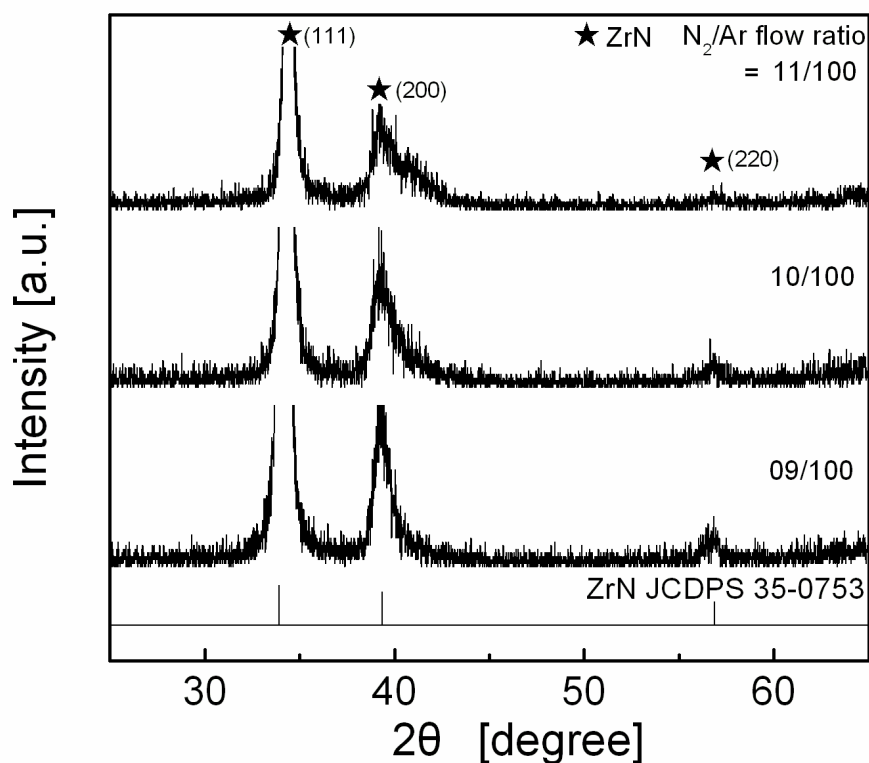
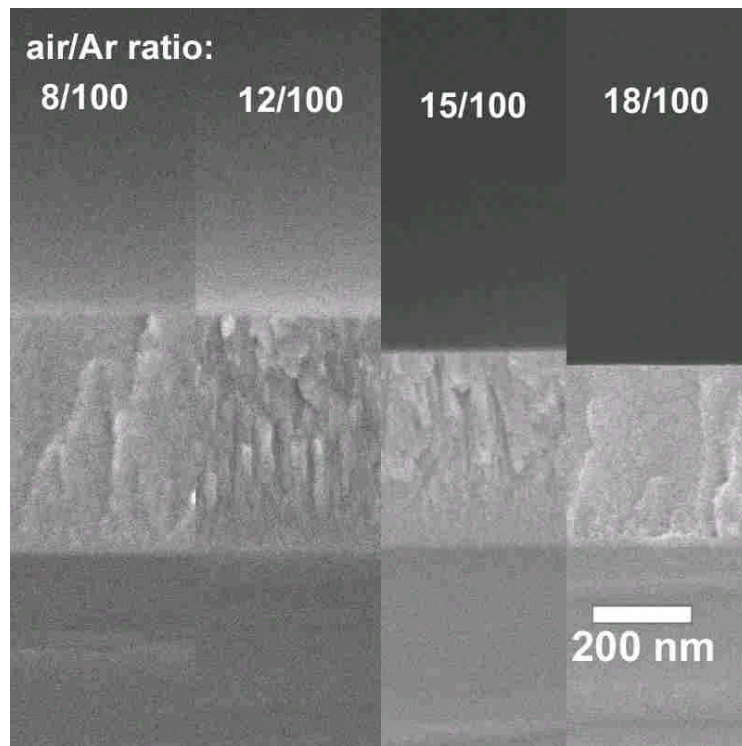
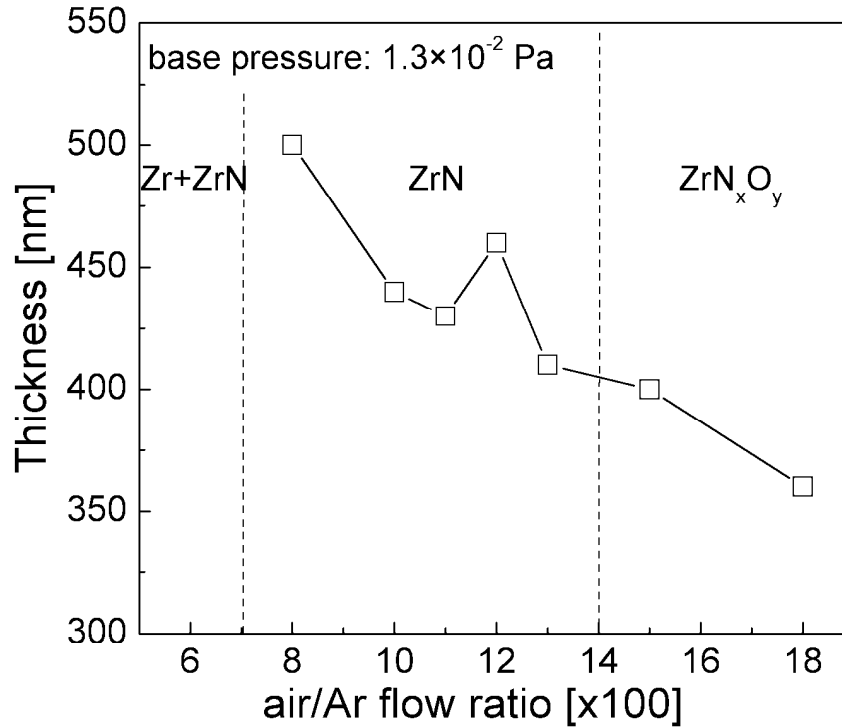


圖 10、背景壓力 1.3×10^{-4} Pa、 N_2/Ar 流量比值為 (9~11) /100、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、時間 20 min 時之 $\theta/2\theta$ 模式繞射分析。

接著進行橫截面微結構分析，觀察於不同流量比其為結構及膜厚變化，結果如圖 11 所示。圖 11(a)為在高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa，低真空)下，通入不同 air/Ar 流量比值 (8~18)/100 下之薄膜橫截面分析。由圖可觀察到，其鍍著後之薄膜皆為柱狀晶結構，air/Ar 流量比值增加至 18/100 時，依然是柱狀晶結構，然此柱狀結構較粗。進一步分析薄膜厚度，將薄膜厚度對 air/Ar 流量比值作圖，如圖 11(b)，而薄膜之厚度也隨著通入 air/Ar 流量比值的增加而減少，膜厚由 500 nm 降至 380 nm。由圖發現隨流量比值增加，薄膜變薄，沉積速率下降此結果與 TiN 類似，故推測造成薄膜變薄，沉積速率下降的原因可能為：反應性氣體變多，相對的濺射氣體變少、帶負電粒子產生反濺鍍、與靶材毒化導致濺鍍速率改變等。



(a)



(b)

圖 11、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值在 (8~18)/100 時，製備出薄膜之 (a) 部份橫截面分析、(b) 膜厚變化關係圖。

4.2.2 成分分析

為了進一步的分析薄膜的成分與化學組態，利用 AES 分析薄膜的縱深成分，其鍍著參數為背景壓力 1.3×10^{-2} Pa，通入 air/Ar 流量比值為 12/100，此經 XRD 確認有明顯的 ZrN 繞射峰，而且薄膜外觀顏色皆呈現金黃色。一開始作薄膜表面的歐傑電子能譜微分圖分析時，發現在其表面氧訊號很強，但是鋆和氮訊號強度很弱，所以在做薄膜表面的歐傑電子能譜微分圖分析前，先利用 Ar 濺射去除薄膜表面約 5 nm 之厚度，比對手冊之後，有碳、鋆、氮、氧及氫元素的存在，因此在後面的縱深分析會分別對這些元素的訊號來進行偵測。

當背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa、air/Ar 流量比值為 12/100、工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、鍍著時間 20 min 時鍍著薄膜，並以 3 KeV 的氬氣離子在不同的濺射時間下所收集到碳、鋆、氮及氧元素的濃度原子百分比之結果顯示於圖 12。由結果顯示，在試片的表面會有含少量的碳及大量的氧含量；經濺射過約 1 分鐘後，氧的濃度會快速下降到 5 at% 以下，而鋆會上升到 55 at%；當濺射到薄膜與 Si 之間的介面時(約 33 分鐘)，鋆、氮的濃度原子百分比會呈現快速下降的趨勢，而氧含量達到最高值，約含有 40 at%。其結果推論可能是在高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa)，腔體內殘留的氣體(air)較高，所以在薄膜與 Si 之間介面的氧含量較高。而傳統以 N_2 作為反應性氣體製備氮化物薄膜時，背景壓力較低(1.3×10^{-4} Pa)，腔體內殘留的氣體(air)較少，因此在薄膜與 Si 之間介面的氧含量是較少。這表示剛鍍著時的氧來自殘留氣體的貢獻，因此當背景壓力較高時(低真空)，在薄膜與 Si 之間介面的氧含量較高。隨著通入 air/Ar 及濺鍍時間增加，殘留氣體的影響減少，薄膜內的成分開始穩定。由結果顯示，薄膜內鋆含量約 51~55 at%，氮含量約 28~30 at%，氧含量約 7~10 at%，符合文獻報導 ZrN 薄膜特徵。

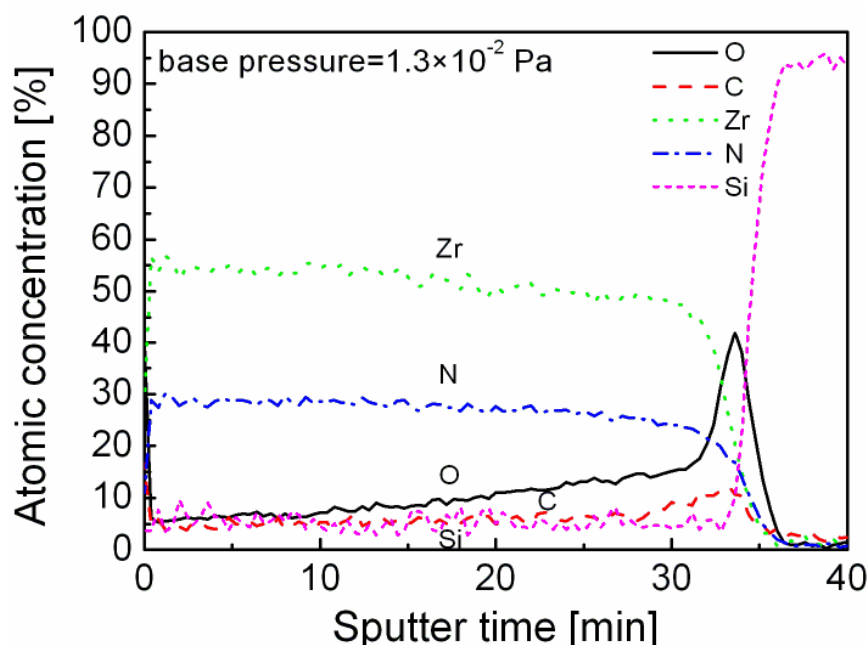


圖 12、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa (低真空)，工作壓力為 0.13 Pa、鍍著功率 200 W、air/Ar 流量比值為 12/100 時，製備出薄膜之 AES 縱深分析。

4.2.3 硬度與電性分析

硬度分析主要以奈米壓痕試驗儀來進行量測分析，量測時固定 200 μN 的力來進行實驗，取三個不同區域來進行量測，並將量測到的曲線利用 Oliver-Pharr 的關係式 [63] 計算高背景壓力下，不同 air/Ar 流量比值所生成的薄膜之硬度，並將所得的薄膜硬度與不同 air/Ar 流量比值作圖，如圖 13 所示。硬度會隨著 air/Ar 流量比值增加時上升，當 air/Ar 流量比值 12/100 時硬度達到最大值，約為 24.3 GPa，air/Ar 流量比值在 13/100 時硬度開始呈現下降趨勢，利用氮氣所鍍著的 ZrN 薄膜之硬度值約為 21 GPa，當 air/Ar 流量比值為 (8~13)/100 之硬度值為 21.1~24.3 GPa，在此 air/Ar 流量比值範圍所鍍著之薄膜皆為 ZrN 之結晶相。根據搜尋文獻得知 [68-69]，ZrN 薄膜硬度大約在 15-25 GPa。可證實所鍍著之薄膜符合 ZrN 特性。由薄膜的硬度變化趨勢，我們推測此與薄膜中氮、氧含量及微結構都有關係。air/Ar 流量比值在 12/100 時硬度約為 24 GPa，當氧更高時為非晶相之 ZrN_xO_y ，硬度卻會下降，這樣的結果我們推測是氧原子固溶所造成的影響 [64]。

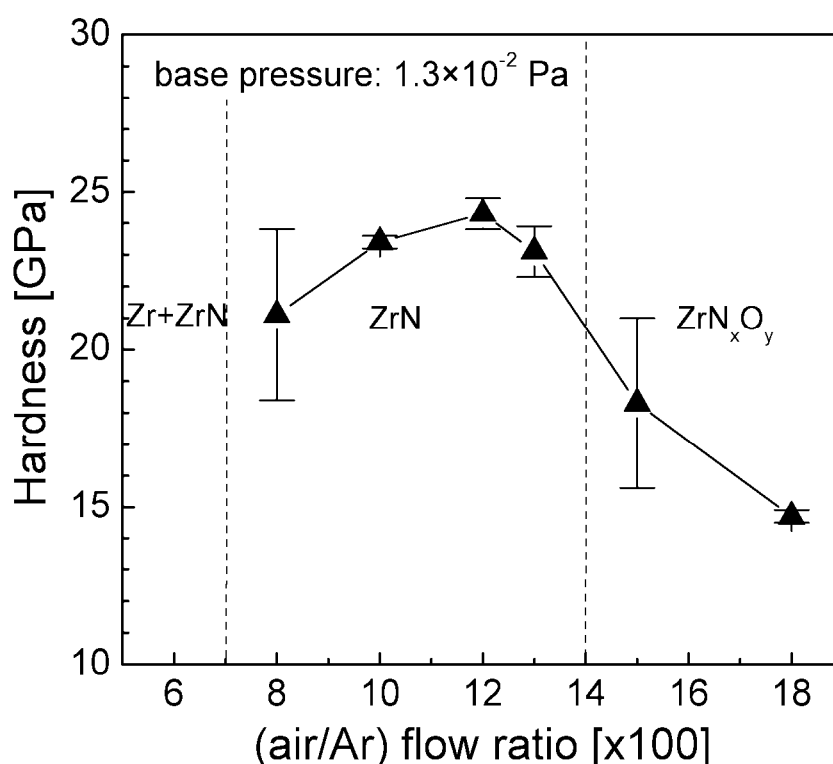


圖 13、以空氣為反應性氣體製備 ZrN 之薄膜硬度。

當高背景壓力 (1.3×10^{-2} Pa，低真空) 下，通入不同 air/Ar 流量比值 (8~18)/100 下電阻率變化之結果，如圖 14 所示。結果顯示，air/Ar 流量比值為 8/100 時電阻率約為 238 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，隨著 air/Ar 流量比值的增加至 11/100 時，電阻率會先下降至 115 $\mu\Omega\text{-cm}$ ；接著電阻率又會隨著 air/Ar 流量的增加而上升，當 air/Ar 流量比值為 18/100 之薄膜電阻率達到最高值。當 air/Ar 流量比值為 (8~13)/100 之薄膜電阻率為 115~238.6 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，根據文獻顯示，ZrN 薄

膜電阻率為 13~400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [70-71]，其較大的電阻率範圍是由於隨著薄膜內氮含量不同電阻率也會影響[71]。在 air/Ar 流量比值為(8~13)/100 範圍之薄膜皆為 ZrN 之結晶相。而當 air/Ar 流量比值達(15~18)/100 時，薄膜電阻率為 661.7~21361.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，對照 XRD 分析，推論薄膜可能為非晶結構 ZrN_xO_y 。

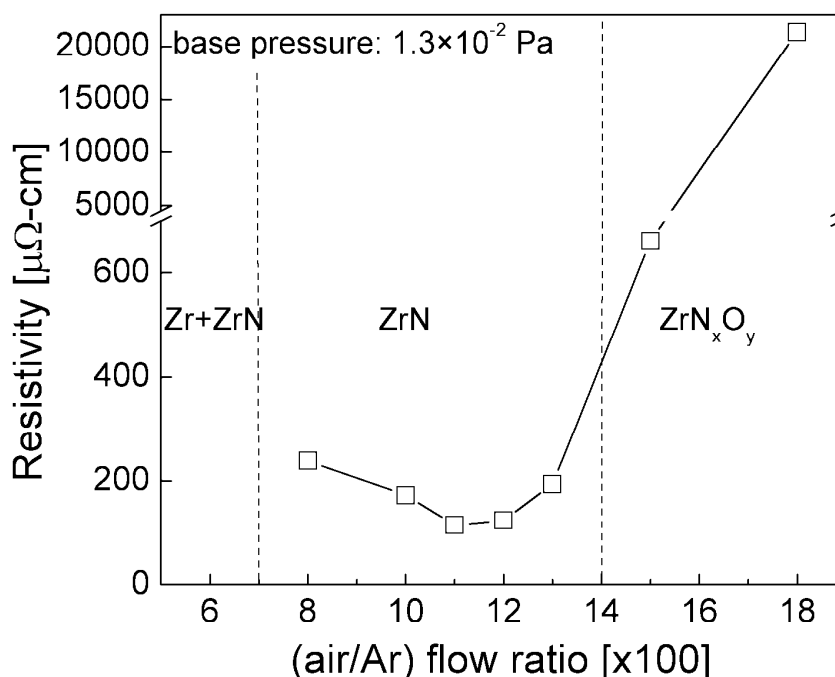


圖 14、以空氣為反應性氣體製備 ZrN 之薄膜電阻率變化。

4.3 以空氣為反應性氣體製備 CrN 薄膜之結果

4.3.1 結晶相與微結構分析

當背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W、時間 20 min、工作壓力 0.21–0.36 Pa、偏壓 -50 V 及固定 Ar 流量，隨著 air/Ar 流量比值變化時，可觀察到薄膜會有不同顏色變化。隨著 air/Ar 流量比值增加至 55/100，試片顏色會由金屬銀白色逐漸轉變為銀灰色，在 air/Ar 流量比值為 80/100 試片外觀顏色出現很大的變化為淡綠色，air/Ar 流量比值為 100/100 其試片顏色轉變為青綠色，最後 air/Ar 流量比值為 200/100 其試片顏色則是淡紅色。進一步利用 X 光繞射分析儀分析其結晶相，圖 15 為背景壓力 1.3×10^{-2} Pa (低真空) 下、濺鍍功率 400 W、時間 20 min、偏壓 -50 V、工作壓力為 0.21–0.36 Pa 及 air/Ar 流量比(0~200)/100 比值之 X 光繞射分析結果。

從 air/Ar 流量比(0~5)/100 出現四根繞射峰，於 $2\theta = 44.39^\circ$ 、 64.58° 、 81.72° 與 98.14° ，經由比對 Cr JCPDS (卡號：06-0694) 後，其結果與 Cr (110)、(200)、(211) 和 (220) 符合。當 air/Ar 流量比為 5/100 時，其 Cr 繞射峰峰值往低角度偏離，推測是由於殘留應力造成，使得晶格常數變大。當增加 air/Ar 流量比到(10~35)/100 時， 2θ 約在 42° – 46° ，只出現單根繞射峰，故無法判別晶體結構，然而其峰值先往低角度偏移，之後再往高角度偏移且亦逐漸

寬化，根據文獻[72]可能有混合相形成。接著在提高 air/Ar 流量比(40–45)/100 時，由圖中可觀察到有 5 根明顯繞射峰，其 $2\theta = 37.57^\circ$ 、 43.77° 、 63.60° 、 76.23° 及 96.41° ，比對 CrN JCPDS(卡號：11-0065)相符，分別為(111)、(200)、(220)、(311)與(400)繞射峰，故判定為 CrN 岩鹽結構，但 air/Ar 流量比(50–55)/100 時，薄膜繞射峰明顯變弱，故推測有非晶的氧化物生成。最後 air/Ar 流量比(60~200)/100 條件下，薄膜並無顯著繞射峰，晶格結構可能轉變成非晶結構的 CrN_xO_y 。接著以背景壓力 6.7×10^{-4} Pa(高真空)、工作壓力 0.24–0.35 Pa、濺鍍功率 400 W、 N_2/Ar 流量比(70–200)/100、偏壓 -50 V 及時間 20 min 沉積後的薄膜作對照組，其結果如圖 16，其繞射峰的 2θ 對應 CrN 卡號 11-0065 約為 37.57° 、 43.77° 、 63.60° 及 76.23° ，符合 CrN (111)、(200)、(220)與(311)繞射平面。由此可發現利用 air 做為反應性氣體來鍍著 CrN 薄膜，和通入 N_2/Ar 來製備之 CrN 薄膜，經 XRD 分析之結果皆為 CrN 之繞射峰。

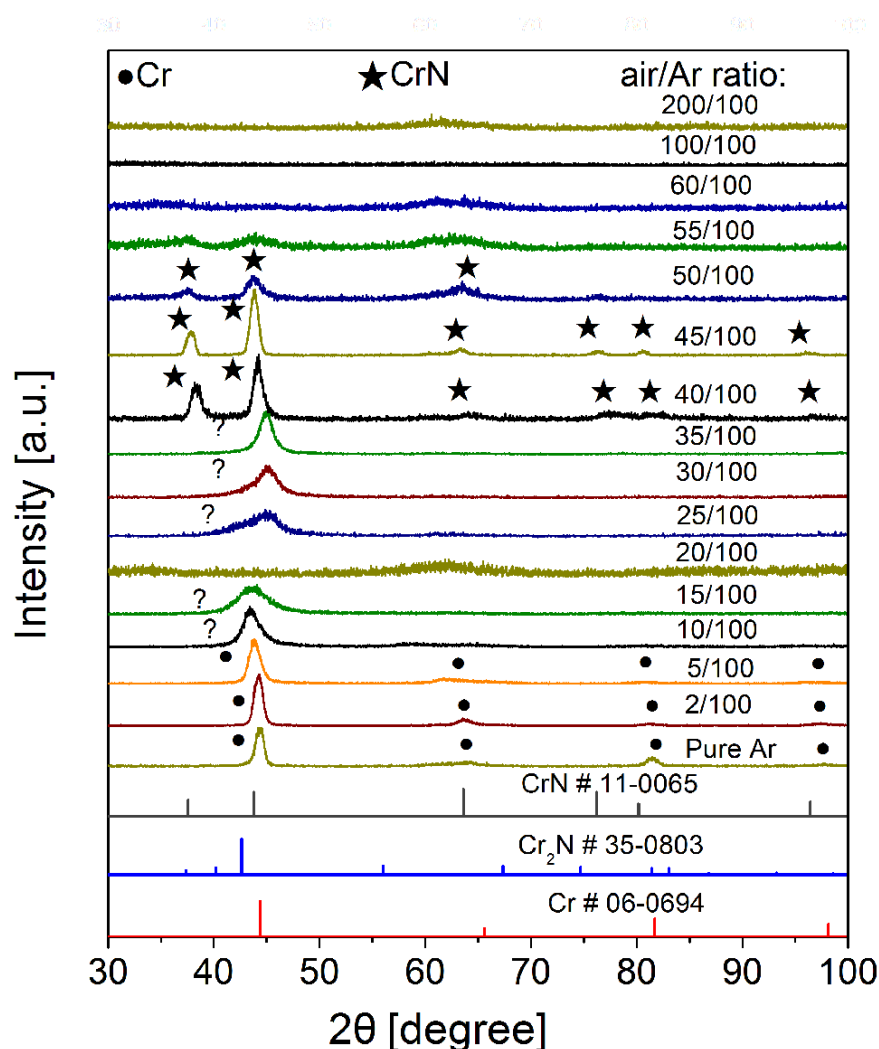


圖 15、背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa(低真空)、鍍著功率 400W、air/Ar 流量比為(0-200)/100 之 X 光繞射分析。

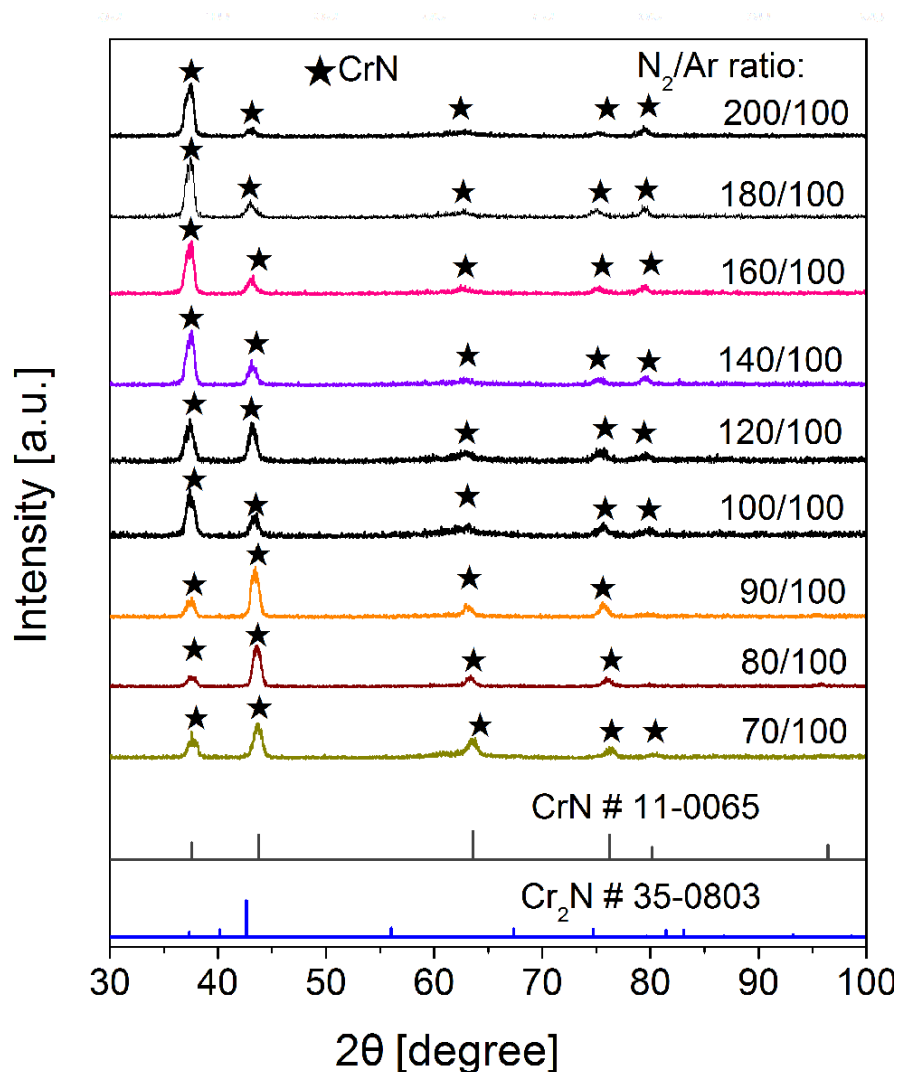


圖 16、背景壓力為 6.7×10^{-4} Pa、鍍著功率 400W、 N_2/Ar 流量比為(70~200)/100 時之 X 光繞射分析。

進一步探討不同 air/Ar 流量比對薄膜晶格常數的影響，利用前述公式計算其晶格常數，將計算所得的晶格常數與 air/Ar 流量比作圖，結果如圖 17 所示。由圖中可觀察到，當 air/Ar=(0-5)/100 流量比時，其晶格常數 0.2896-0.2916 nm；air/Ar 流量比(40-50)/100 時，晶格常數 0.4117-0.4129 nm；當 air/Ar 流量比增加至 0.10-0.35 時，由於 air/Ar 流量比(10-15)/100 只有單根繞射峰，故不容易求得晶格常數，而 air/Ar 流量比(55-60)/100 已無明顯明顯繞射峰，故無法求得晶格常數。由圖發現晶格常數會隨著空氣流量比值上升而上升，以 CrN 之 JCPDS (11-0065)之晶格常數($a_0=0.4140$ nm)為參考值，晶格常數會隨著空氣流量比值增加而上升。進一步探討，當 air/Ar=(0-5)/100 流量比時，其結晶相主要為 Cr，其晶格常數為 0.2896-0.2916 nm，其結果與 Cr JCPDS (卡號：06-0694)之晶格常數 0.2883 nm 較相符。當 air/Ar 流量比在(40-50)/100 時，根據圖 16 得知其結晶相為 CrN，其晶格常數約為 0.4117-0.4129 nm，而其晶格常數較 CrN 之 JCPDS (11-0065)之晶格常數 $a_0=0.4140$ nm 低的原因可能為晶格扭曲所產生的殘留應力，然而造成晶格扭曲的原因，推測可能為：(1) N 及 O 格隙原子[73-74]，(2) O 原子取代佔據薄膜晶格中的 N 原子[75-76]。

當 air/Ar 流量比(55–60)/100 時，此時已無明顯繞射峰，此時晶體結構可能轉變為非晶的 CrO_xN_y 。

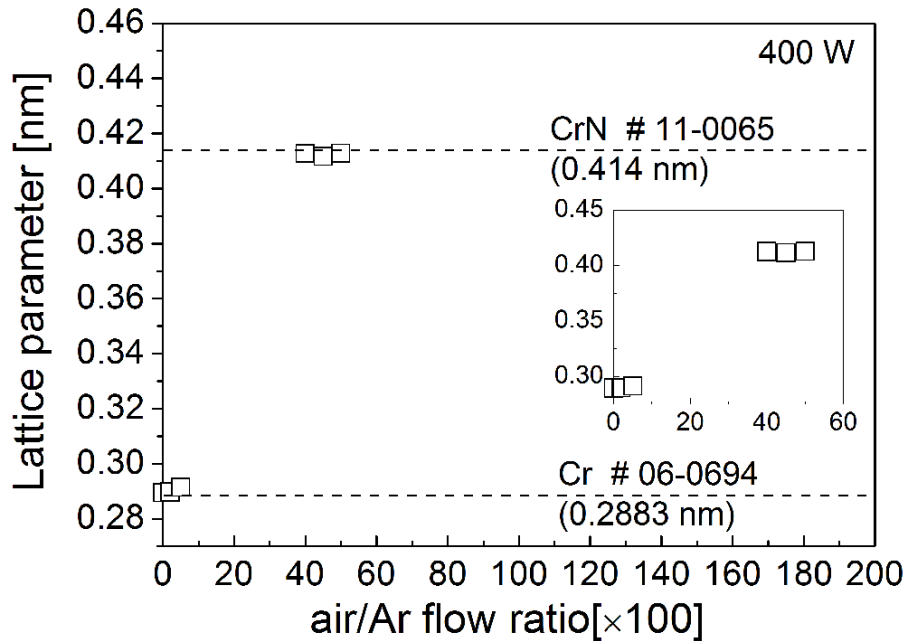


圖 17、air/Ar 流量比值在 0-2.00 的晶格常數變化關係圖。

接著繼續探討隨著 air/Ar 流量比對 Cr–N–O 薄膜晶粒尺寸的影響，如圖 18 所示。利用 $\theta/2\theta$ 模式 XRD 分析中(200)繞射峰取其峰值的半高寬，利用 Scherrer 的公式[77,56]計算薄膜的晶粒尺寸大小，以均勻大小的晶粒尺寸為前提公式計算：

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

其中 D 為薄膜晶粒尺寸， λ 為 X 光繞射波長 0.154 nm， β 為(200)繞射峰之半寬高， θ 為(200)繞射峰角度一半。由圖可發現，一開始通入 Ar 時，薄膜晶粒約 9 nm，接著通入空氣，隨著 air/Ar 流量比增加，其晶粒尺寸開始下降。當 air/Ar 流量比到 25/100 時，晶粒尺寸到達最低值約 2 nm。之後晶粒大小會隨著 air/Ar 流量比增加至 45/100，其晶粒尺寸會上升至最大值約 16 nm；最後 air/Ar 流量比再提高，此時晶粒尺寸會再次下降。

接著進一步以 FE-SEM 分析薄膜之橫截面微結構及膜厚變化，其結果如圖 19 所示。圖 19(a)-(b)為在高背景壓力(1.3×10^{-2} Pa，低真空)下，定 Ar 流量時，通入不同 air/Ar 流量比值(0~200)/100 下之薄膜橫截面分析。由圖可觀察到 air/Ar 流量比(0~30)/100 時，其橫截面微結構形貌皆不太相同，當 air/Ar 流量比(0–5)/100 為明顯柱狀晶結構，根據 XRD 結果可知此流量區間，其結晶相為 Cr。air/Ar 流量比為(10–30)/100，由圖 17 可知，在此流量比所鍍著的薄膜晶粒變小，故膜厚由類似細小顆粒堆積成長，故薄膜內可能有混合相的細晶現象。當 air/Ar 流量比提高至(40–50)/100，可觀察到薄膜為柱狀晶存在，根據 XRD 結果得知，此薄膜晶體結構為 CrN 結構。接著 air/Ar 流量比(60~200)/100，膜厚明顯開始下降，橫截面已無明顯柱狀晶，可能為非晶氧化物。

進一步觀察薄膜厚度，薄膜厚度對 air/Ar 流量比值作圖，如圖 19(c)。由圖可發現到，當 air/Ar 流量比為(0~55)/100 時，其膜厚類似無規律起伏變化，這可能與試片鍍著時擺放

位置或從試片取一塊小樣片的位置有關，其原因可能來自於濺鍍槍所濺射出的粒子並非均勻地落在基板上，造成薄膜的生成厚度以 FE-SEM 分析時會有誤差的存在。由圖亦可觀察到 air/Ar 流量比(60~200)/100，膜厚呈現明顯下降的趨勢，根據文獻[78-80]可能是下列原因所造成(1)隨著 air/Ar 流量比增加，造成靶材表面有毒化，形成陶瓷化合物(氧化物或氮化物)覆蓋在靶材表面的機率增加，又因陶瓷化合物濺鍍率小於金屬，所以當表面形成陶瓷化合物時，其薄膜濺鍍率將會降低。(2)因 air/Ar 流量比提高，腔體內的 N₂ 量也隨之上升，其中 N₂ 的解離率和濺鍍率都低於 Ar，所以通入較高 air/Ar 流量比時，濺鍍速率會下降。(3) 增加 air/Ar 流量比，使輝光放電內原子或離子之平均自由路徑變小，粒子間彼此碰撞機率增加，使粒子所帶的能量損失，因此帶有較低能量之粒子將撞擊靶材，會降低薄膜的濺鍍速率。

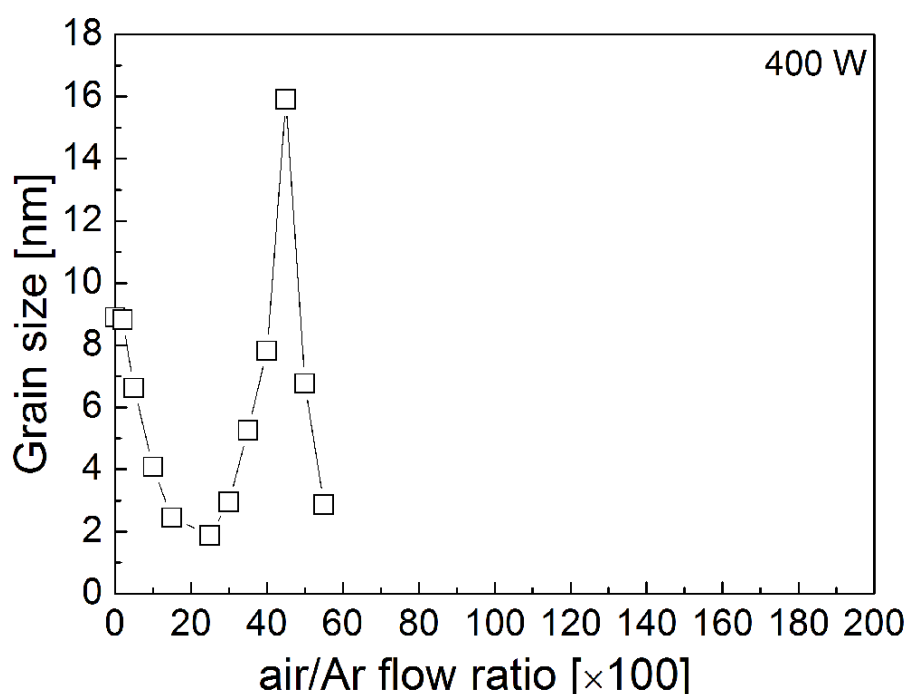


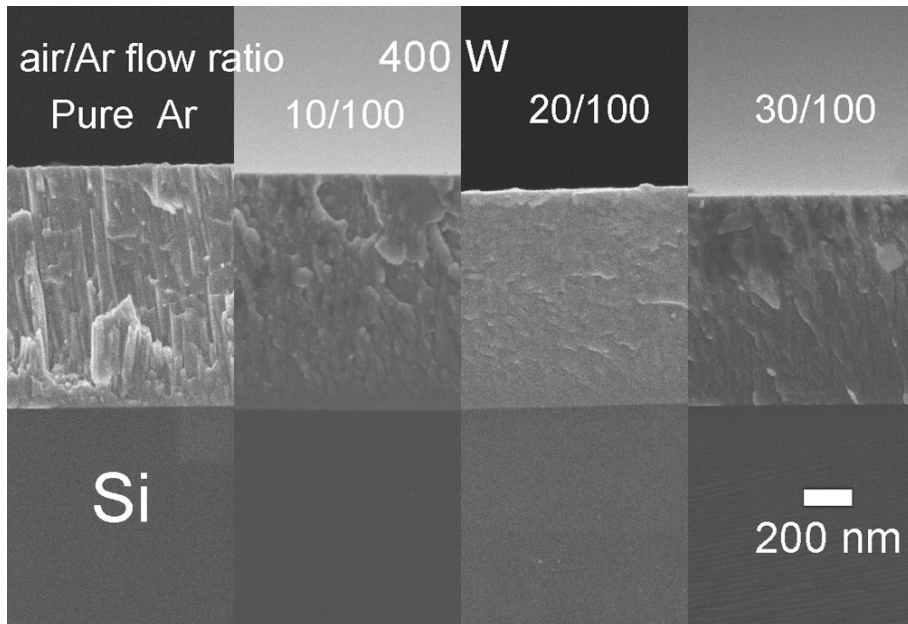
圖 18、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W 及偏壓 -50 V，沉積後薄膜之晶粒大小分析。

4.3.2 成分分析

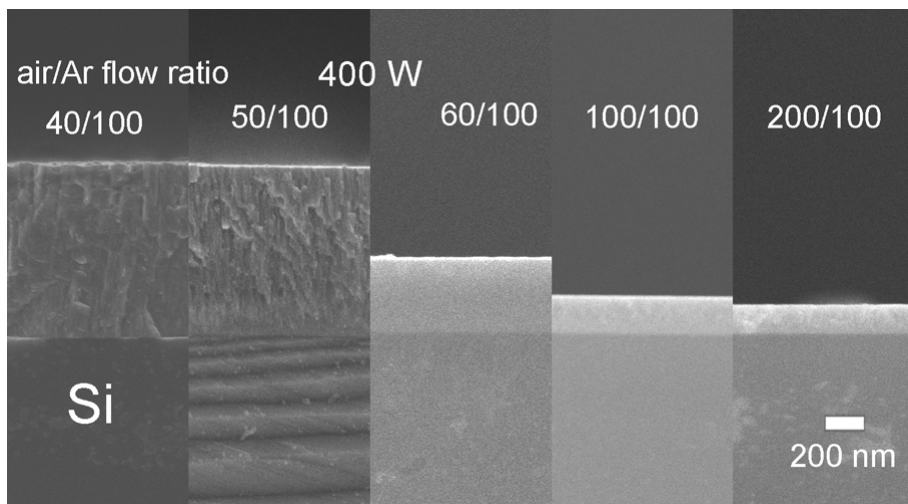
為了瞭解薄膜內成分及化學組態的變化，將在低真空下背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa、air/Ar 流量比(2~60)/100、濺鍍功率 400 W、偏壓 -50 V 及時間 20 min 通入空氣製備的試片進行 XPS 量測薄膜中的組成，以能量 3 kV 的 Ar⁺ 離子，於面積 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 的試片上濺射 5 min，其濺射率約 26 nm/min，去除大約 130 nm 厚度的薄膜表面污染物後可得到全能譜圖，由圖得知有 Cr、N、O 及 Ar 訊號。接著進行訊號面積計算，並利用下式[81]計算求得各元素的原子百分比，且與 air/Ar 流量比值作圖，結果如圖 20 所示。

$$A[\text{at}\%] = \left[\frac{(I_A/F_A)}{\sum_i (I_i/F_i)} \right] \times 100\% \quad (7)$$

其中 A 表示元素成分百分比； I 是所量測到的各元素訊號面積； F 為各元素的相對靈敏度 (Relative sensitivity factors 由 XPS 系統提供，Cr-2p 為 505.775，N-1s 為 92.568，O-1s 為 136.351)。



(a)



(b)

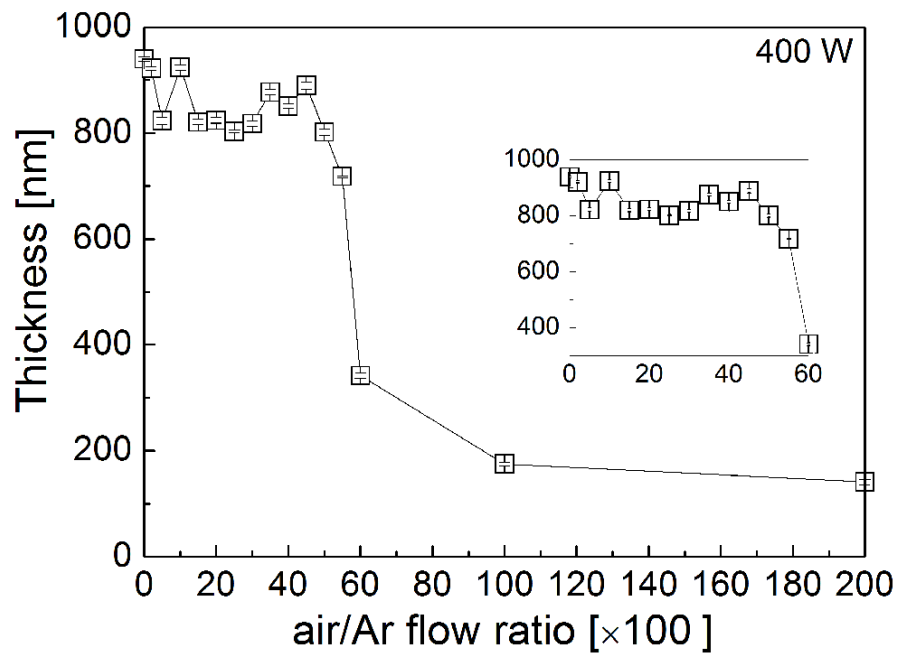


圖 19、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W，air/Ar 流量比值在(a) 0-0.30, (b) 0.40-2.00 之橫截面分析，(c)膜厚變化關係圖。

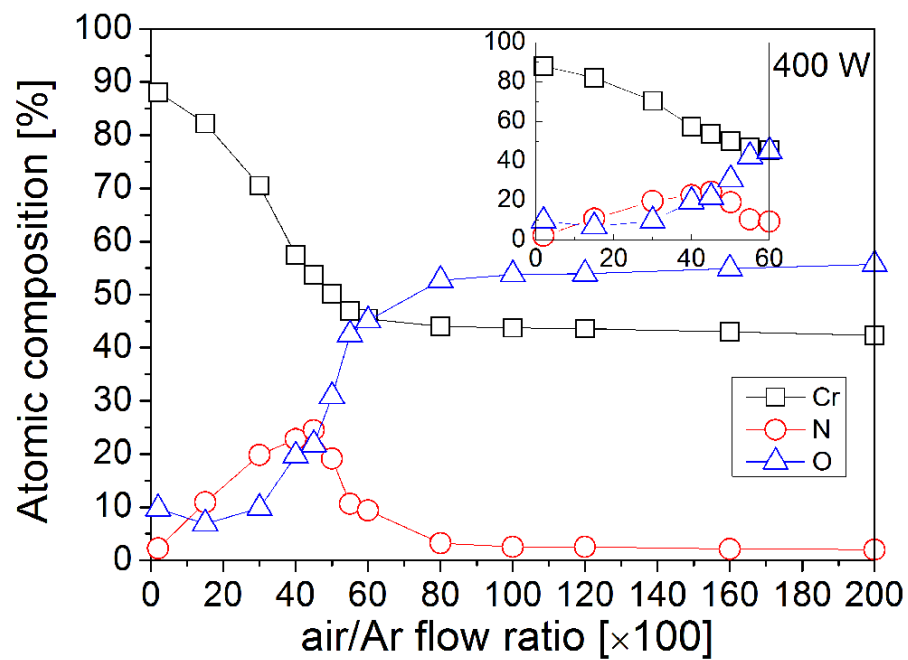


圖 20、背景壓力 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率 400 W 不同 air/Ar 流量比(0.02-2.00)沉積後，經 XPS 分析薄膜內之 Cr、N 與 O 原子之成分百分比。

由圖 20 結果發現，隨著通入 air/Ar 流量比值增加而 Cr 含量呈現下降的趨勢，當 air/Ar 流量比(2~45)/100 時，N 和 O 含量皆隨 air/Ar 流量比值上升有隨之增加；當 air/Ar 流量比值為(40~45)/100 時，薄膜內 N 含量約為 22.8–24.5 at.%，O 含量約為 19.7 at.%–21.8 at.%，兩者含量相差約 2.7 at.%–3.1 at.%。之後當 air/Ar 流量比提高至 50/100 時，薄膜中 O 含量約為 30.8 at.%大於 N 含量約為 19.1 at.%，根據 XRD 結果得知，當 air/Ar 流量比值為(40~50)/100 時，為岩鹽型 CrN 結構，在此流量比區間並無氧化物的繞射峰，推測 O 原子可能是取代 CrN 結構中的 N 原子位置仍維持岩鹽結構[76]。當 air/Ar 流量比值為(50~60)/100，此時 O 含量約為 N 含量 4–4.8 倍，且根據圖 15(c)發現在此流量區間，其薄膜厚度大幅下降，故推測薄膜厚度的下降可能與靶材表面發毒化形成大量的氧化物造成濺鍍速率下降有關。最後 air/Ar 流量比為(80–200)/100，生成薄膜的成分比 N/Cr 降至 0.05–0.07 而 O/Cr 比達到 1.20–1.31。

4.3.3 硬度與電性分析

接著利用奈米壓痕儀量測硬度，當背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa、濺鍍功率為 400 W、工作壓力 0.21–0.36 Pa、偏壓 -50 V 及時間 20 min，固定 Ar 流量時不同 air/Ar 流量比，其薄膜硬度結果如圖 21。結果顯示隨著 air/Ar 流量比值剛開始增加，薄膜硬度會呈現上升的趨勢，air/Ar 流量比值增加至 20/100 薄膜硬度會隨之下降。然而當 air/Ar 流量比 30/100 時，硬度上升至 20 GPa；當 air/Ar 流量比 45/100 時，其硬度又下降至 17 GP，其主要是因為此時的晶粒尺寸最大約 16 nm，薄膜晶界數增加不易阻擋差排移動，導致應變硬化效果不佳所以造成硬度下滑。air/Ar 流量比至(50–55)/100，薄膜硬度皆為 24 GPa 達到最大，主要是硬度受到固溶強化和細晶強化的彼此影響關係。最後 air/Ar 流量比繼續提高，Cr–N–O 薄膜內 O 含量增加，由 XRD 結果得知，此流量比所鍍著的晶相為非晶結構，故硬度呈現下降趨勢。

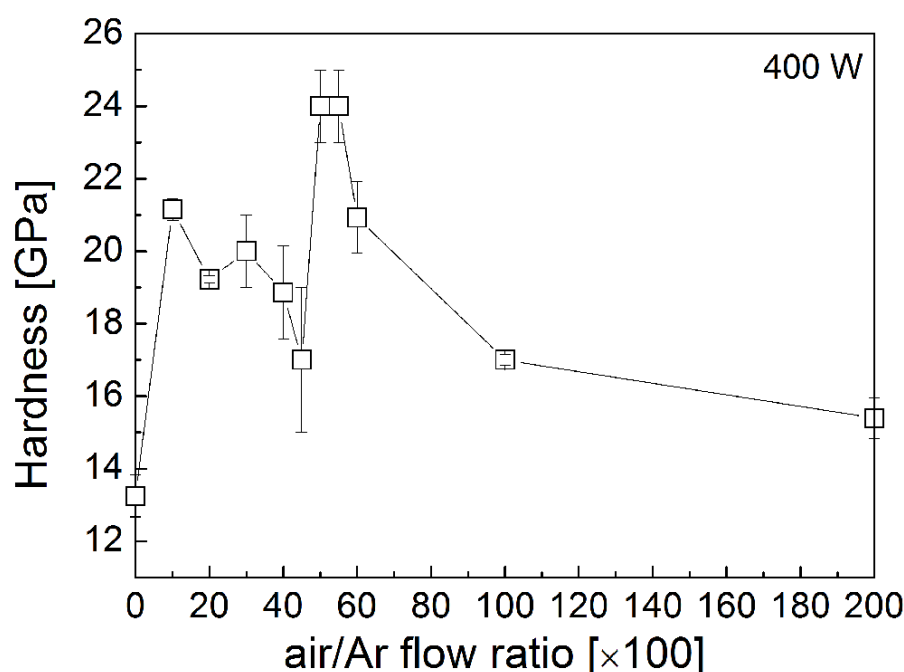


圖 21、以空氣為反應性氣體製備 CrN 之薄膜硬度。

接著以四點探針量測薄膜之電阻率，當背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa、不同 air/Ar 流量比 (0~200)/100，電阻率變化關係結果如圖 22 所示。由圖可得知，當 air/Ar 流量比值為 (0~5)/100，電阻率為 31~75 $\mu\Omega\text{-cm}$ 具有良好導電性，對照 XRD 結果，此時結晶相為 Cr。增加 air/Ar 流量比值至 (10~35)/100，電阻率隨著流量比增加逐漸上升，約從 102 增加至 260 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，根據 XRD 結果推測此 Cr-N-O 薄膜可能為 Cr、 CrN_x 及 CrN_xO_y 混合相。當 air/Ar 流量比為 (40~50)/100 時，電阻率為由 326→1928→ 4.2×10^5 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，經 XRD 分析結果薄膜結晶相存在 CrN 結構，同時從 XPS 結果得知成分比 $\text{N/Cr} = 0.40 \rightarrow 0.46 \rightarrow 0.38$ 及 $\text{O/Cr} = 19.7 \rightarrow 21.8 \rightarrow 30.8$ 變化趨勢，符合 CrN 及 CrN_xO_y 薄膜電性之結果，其中 air/Ar 流量比由 45/100 增加至 50/100 時，其電阻率急劇上升，造成電阻率突然驟升可能有下列原因[75,82] (1)薄膜 N/Cr 及 O/Cr 成分比關係，(2)內部缺陷如空位、差排及晶界等，(3)晶格受到應變發生扭曲。然而，根據 XPS 結果，當 air/Ar = 40/100 到 45/100 流量比時，成分比 $\text{N/Cr} = 0.40$ 成分比上升至 0.46 而 O/Cr 比也從 0.34 變為 0.41 使導電率下降，然而此時晶粒尺寸變大，理論上電阻率應變低，但電阻率仍從 326 上升至 1928 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，因而推測薄膜成分比是影響薄膜電阻率的首要原因。接著 air/Ar = 45/100 到 50/100 流量比，成分比 $\text{N/Cr} = 0.46$ 降至 0.38，O/Cr 比持續從 0.41 增至 0.61，兩者成分比各自造成電阻率變化是相反的，不過此時薄膜電阻率仍急劇上升，由此可知 N/Cr 和 O/Cr 成分比是影響薄膜電阻率主要因素，故由此推測薄膜 N/Cr 及 O/Cr 成分比關係是造成電阻率驟升的原因。最後 air/Ar 流量比增至 55/100 以後，薄膜導電性不佳使電阻率過大無法量測其值，推測薄膜結構可能有發生轉變。

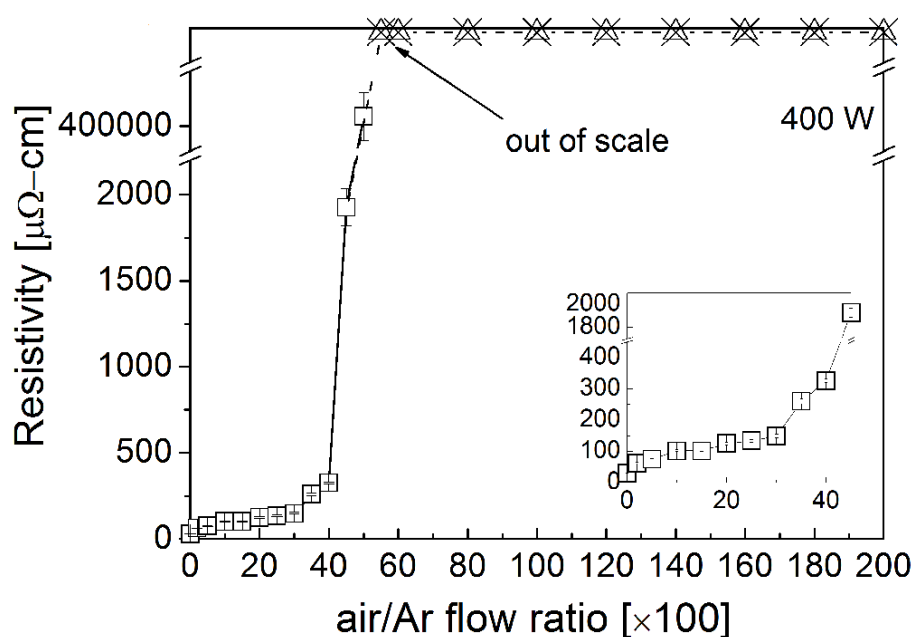


圖 22、以空氣為反應性氣體製備 CrN 之薄膜電阻率變化。

4.4 綜合分析

以空氣做為濺鍍的反應性氣體，可以製備出導電的 TiN、ZrN 等薄膜，但未能製出單一相導電之 CrN 而為 CrN_xO_y ，但已是一令人詫異之結果。如以熱力學觀點而言，由於空

氣中主要含有 21% 的 O_2 與 79% N_2 ，照理在此環境下金屬氧化物要較氮化物穩定得多，因此在此空氣下處理預期應會形成氧化物才對。以含 TiN 與 TiO_2 系統而言，其標準自由能 (ΔG^0) 可從文獻熱力學資料查得，式中資料為我們彙整文獻之熱力學資料[83]回歸而得：

$$TiN(s) + O_2(g) = TiO_2(s) + \frac{1}{2}N_2$$

$$\Delta G^0 = -602.772 + 0.02755T \quad [kJ/mole \cdot O_2] \quad (8)$$

至於氧化的驅動力為自由能 (ΔG)， ΔG 與 ΔG^0 關係如下：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln[pN_2^{1/2} / pO_2]$$

$$= -602.772 + 0.02755T + RT \ln[pN_2^{1/2} / pO_2] \quad (9)$$

其中 R 為氣體常數，T 為反應溫度[K]。通入空氣在製程之可能之溫度範圍中， $\Delta G \ll 0$ ，亦即在此環境熱力平衡相為 TiO_2 。

同樣計算 ZrO_2 與 ZrN 達到熱力平衡時，彙整文獻資料回歸可得，如下式：

$$ZrN(s) + O_2(g) = ZrO_2(s) + \frac{1}{2}N_2$$

$$\Delta G^0 = -727.298 + 0.09028T \quad [kJ/mole \cdot O_2] \quad (10)$$

至於 CrN 與 Cr_2O_3 達到熱力平衡時，相關資料計算如下式：

$$\frac{4}{3}CrN(s) + O_2(g) = \frac{2}{3}Cr_2O_3(s) + \frac{2}{3}N_2$$

$$\Delta G^0 = -603.037 + 0.0712T \quad [kJ/mole \cdot O_2] \quad (11)$$

經熱力學計算，在可能之製程使用溫度範圍內(0~1200°C)，氧化物為熱力平衡相是毋庸置疑的。本研究之實驗結果與熱力學預期為氧化物之結果不符。因此顯然此為動力學主導反應之結果。

過去我們曾以鈦坯在含氧氣氛下進行熱處理時，即發現在中低溫下，外層為 TiO_2 ，內層則以 $TiN_{0.3}$ 、 $TiN_{0.5}$ 、TiN 相為主。亦即 Ti 會先氮化再氧化，也就是溫度低時，動力學會先主導氮化物的生長，同時氧會固溶在氮化物中，溫度升高時，氧則趨向於生成氧化膜，此時也就是動力學主導向的生成[84]。另文獻也有其他動力學主導氮化物塊材或粉末生長的例子，如機械合金法[85]、自傳播高溫合成法[86]等。但在薄膜製備中，本研究成果則為首例，即在電漿環境中以空氣即可製備出氮化膜，顯然是動力學因子主導所致。

另可能亦有一要因為這些導電的氮化膜均可固溶不少的氧，氧的固溶顯然可以穩定這些氮化膜 rock-salt 結構，而且並不犧牲其品質，其電性與機械性質均相當優異。未來更可能拓展至以大氣電漿即可製備出這些氮化膜。試想若可在現場施作，利用大氣的電漿即可鍍著出這些氮化物膜，不僅學理上仍有很大探究的空間，應用上更有極大的潛力。

五、結論

本研究以物理氣相沉積法之磁控濺鍍系統，在背景壓力為 1.3×10^{-2} Pa，亦即低真空下，通入空氣做為反應性氣體可成功製備導電之 TiN 與 ZrN 薄膜，但製不出單一相之 CrN 而為 Cr/CrN/CrN_xO_y 薄膜。綜合薄膜所得顏色、結晶相、微結構、成份、電阻率和硬度值等結果分析，所得如下：

1. TiN 薄膜：鍍著功率 200 W、偏壓 -50 V，工作壓力固定為 0.13 Pa 下，當 air/Ar 的流量比值在 (9~12)/100，薄膜顏色為金黃色，結晶相屬岩鹽型結構，氧含量為 10.2~16.7 at%，電阻率為 40~178 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，硬度為 20~23 GPa。
2. ZrN 薄膜：鍍著功率 200 W、偏壓 -50 V，工作壓力固定為 0.13 Pa 下，當 air/Ar 的流量比值在 (8~13)/100 時，薄膜為金黃色，結晶相屬岩鹽型結構，氧含量約 7~10 at%，其電阻率為 115~238 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，硬度值為 21~24 GPa。
3. CrN 薄膜：鍍著功率 400 W、偏壓 -50 V，工作壓力 0.21~0.36 Pa，並通入 air/Ar 流量比值 (10~35)/100 下，其薄膜結晶相屬 Cr、CrN_x 及 CrN_xO_y 混合相，電阻率為 102~260 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，硬度值為 19~21 GPa。

前二者符合文獻所報導之導電氮化膜特徵。且對照在低背景壓力 (10^{-4} Pa)，即高真空下，通入 N₂ 所鍍著的氮化薄膜，具有相似之品質，如此將可大幅減少整體製程之時間與成本。

以空氣做為反應性氣體可成功製備導電之 TiN 和 ZrN 薄膜，此成果為文獻首見。結果與熱力學所預測的不符，顯然為動力學主導反應之致。在電漿環境的動力學輔助成長，以及氧的固溶以穩定這些氮化膜 rock-salt 結構，是此些氮化膜可製出之主因，然動力學成因複雜值得進一步探究。未來更可能拓展至以大氣電漿即可製備出這些氮化膜，此不僅在學理上仍有很大探究的空間，應用上更有極大的潛力。

參考資料

1. I. Milosev, H.-H. Strehblow, and B. Navinsek, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 897.
2. M. Wittmer, H. Melchior, *Thin Solid Films*, 93 (1982) 397.
3. P. Prieto and R. E. Kirby, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 2819.
4. P. A. Dearnaley and E. M. Trent, *Met. Technol.*, 9 (1982) 60.
5. 汪建民主編，陶瓷技術手冊（下），中華民國粉末冶金協會，第二十三章：氮化物（黃肇瑞），第777~804頁。
6. B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, *Surf. Coat. Technol.*, 97 (1997) 182.
7. Y. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 60.
8. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, and Z. Wang, *Thin Solid Films*, 355-356 (1999) 465.
9. T. Yotsuya, M. Yoshitake, and T. Kodama, *Cryogenics*, 37 (1997) 769.
10. I. Milosev, H.H. Strehblow, and M. Metikos-Hukovic, *Surf. Inter. Anal.*, 23 (1995) 529.
11. D. Su Lee, H.J. Woo, D.Y. Park, J. Ha, C.S. Hwang, and E. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 630.
12. S. K. Rha, W.J. Lee, S.Y. Lee, Y.S. Hwang, Y.J. Lee, D.I. Kim, D.W. Kim, S.S. Chun, and C.O. Park, *Thin Solid Films*, 320 (1998) 134.
13. M. Östling, S. Nygren, C.S. Petersson, H. Norström, R. Buchta, H.O. Blom and S. Berg, *Thin Solid Films*, 145 (1986) 81.
14. L. Gao, J. Gstöttner, R. Emling, M. Balden, Ch. Linsmeier, A. Wiltner, W. Hansch, and D. Schmitt-Landsiedel, *Microelectron. Eng.*, 76 (2004) 76.
15. N.V. Hieu and D. Lichtman, *Appl. Surf. Sci.*, 20 (1984) 186.
16. I. Sun, M. M. A. Nicolet, and M. Lumoajarvi, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1215.
17. L. Z. Z. Evin and S. Lungu, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 117.
18. W. Sinke, G.P. A. Frijlink, and F.W. Saris, *Appl. Phys. Lett.*, 47 (1985) 471.
19. J. O. Olowolafe, J. Li, and J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 469.
20. L. E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, New Jersey, 1971.
21. H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Noyes Publications, New Jersey, (1996) .
22. J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 21.
23. J. L. Murray, ASM International, Materials Park, OH, (1990) 176.
24. H. A. Wriedt, J. L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 378.
25. L.-J. Meng, and M. P. Dos Santos, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 64.
26. Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, M.-S. Lee, D.-K. Kim, D.-Y. Jin, T.-H. Nam, H.-J. Ahn, and D.-K. Park, *J. Crystal Growth* 234 (2002) 498.
27. F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. L. Méndez, J. A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow and J. de Rijk, *Surf. Coat. Technol.*, 191 (2005) 317.
28. S. Horita, T. Tujikawa, H. Akahori, M. Kobayashi and T. Hata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 (1993) 2452.
29. C. Nouveua, M. A. Djouadia, O. Banakhb, R. Sanjine's, F. Le'vy, *Thin Solid Films*, 398 (2001) 490.
30. C. Nouveau, M. A. Djouadi, C. Dec s-Petit, P. Beer, M. Lambertin, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 94.
31. M. Howe-Grant Ed., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed. (New York, 1996), Vol.17, 108-113.
32. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 2661.

33. A. J. Perry, *Thin Solid Films*, 193-194 (1990) 463
34. I. N. Frantsevich, E.A. Zhurakovskii, and A.B. Lyashchenko, *Inorg. Mater.*, 3 (1967) 6.
35. C. Ziebert and S. Ulrich, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2(3) (2006) 554.
36. B. Berghaus, German Patent, 683 (1932) 414.
37. K. Wasa, and S. Hayakawa, *Microelectron. Reliab.*, 6 (1967) 213.
38. R. F. Bunshah and A.C. Raghuram, *J. Vac. Sci. Technol.*, 9 (1972) 1385.
39. A. Kato, and N. Tamari, *J. Cryst. Growth*, 29 (1975) 55.
40. M. J. Vasile, A. B. Emerson, and F. A. Baiocchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 8 (1990) 99.
41. M. Matsuoka, S. Isotani, J. C. R. Mittani, and J. F. D. Chubaci, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23(1) (2005) 137.
42. J. S. Colligon, H. Kheyrandish, L. N. Lesnevsky, A. Naumkin, A. Rogozin, I. I. Shkarban, L. Vasilyev, and V. E. Yurasova, *Surf. Coat. Technol.*, 70 (1994) 9.
43. J.-H. Huang, K.-W. Lau, and G.-P. Yu, *Surf. Coat. Technol.*, 191 (2005) 17.
44. T. Nakano, K. Hoshi, and S. Baba, *Vacuum* 83 (2009) 467.
45. K. Izumi, D. Masanobu, and H. Ariyoshi, *IEEE Transaction on Parts*, PHP11 (1975) 105.
46. D. Hofmann, US. Patent no.4791017.
47. D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan, H. Guo, *Appl. Phys. A*, 64 (1997) 593.
48. M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji, *Surf. Coat. Technol.*, 142 (2001) 211.
49. K. Shih, D. Dove, and J. Crowe, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, (1986) 564.
50. E. Ando and S. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, 218, (1997) 68.
51. G. Wei, A. Rara, J. A. Barnard. *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 460.
52. A. Barata, L. Cunha, C. Moura, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 501.
53. E. Martinez, R. Sanjinés, O. Banakh, F. Lévy, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 332.
54. 邱紹賢, “非平衡磁控濺鍍製程中氧氣流量對奈米晶氮氧化鈦薄膜合成及性質特徵之影響研究”, 國立清華大學 工程與系統科學所 碩士論文 (2006)。
55. S. Agouram, F. Bodart, G. Terwagne, *Surf. Coat. Technol.* 180/181 (2004) 164.
56. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall, New York, (2001).
57. X. Yang, C. Li, B. Yang, W. Wang, Y. Qian, *Chem. Phys. Lett.*, 383 (2004) 502.
58. J. Guillot, A. Jouaiti, L. Imhoff, B. Domenichini, O. Heintz, S. Zerkout, A. Mosser and S. Bourgeois, *Surf. Interface Anal.*, 34 (2002) 577.
59. B. A. Movchan, and A.V. Demchishin, *Powder Met. Metall.*, 28 (1969) 83.
60. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 666.
61. R. Messier, A.P. Giri, and A.R. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2 (1984) 502.
62. J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungu and N. Croitoru, *Thin Solid Films*, 197 (1991) 117.
63. W. C. Oliver, and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564.
64. Y. Makion, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, A. Tanimoto, T. Nakai, K. Kato, and K. Nogi, *Surf. Coat. Technol.*, 98 (1998) 934.
65. F. Fabreguette, L. Imhoff, J. Guillot, B. Domenichini, M.C. Marco de Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, M. Sacilotti, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (2000) 396.
66. M.-H. Chan, and F.-H. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2008) 614.
67. G. B. Harris, *Phil. Mag.*, 43 (1952) 113.
68. J.-H. Huang, C.-H. Ho, G.-P. Yu, *Mater. Chem. Phys.*, 102 (2007) 31.
69. H.-M. Tung, J.-H. Huang, D.-G. Tsai, C.-F. Ai, G.-P. Yu, *Mater. Sci. Eng. A*, 500 (2009) 104.
70. C. C. Wang, S.A. Akbar, W. Chen, V.D. Patton, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 1627.
71. J.-L. Ruan, D.-F. Lii, H.-H. Lu, J. S. Chen, J.-L. Huang, *J. Alloy. Compd.*, 478 (2009) 671.
72. C. Meunier, S. Vives, and G. Bertrand, *Surf. Coat. Technol.*, 107 (1998) 149.

73. S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer, and H. Moussaoui, *Surf. Coat. Technol.*, 112 (1999) 181.
74. I. Goldfarb, J. Pelleg, L. Zevin, and N. Croitoru, *Thin Solid Films*, 200 (1991) 117.
75. J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima, and K. Niihara, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 3497.
76. T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2161.
77. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2 (1918) p 98.
78. H. Sumi, H. Inoue, M. Taguchi, Y. Sugano, H. Masuya, N. Ito, S. Kishida, and H. Tokutaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 595.
79. J. Xu, H. Umehara, and I. Kojima, *Appl. Surf. Sci.*, 201 (2002) 208.
80. H. N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, and R. Chandra, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5762.
81. J. F. Watts and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, New York: J. Wiley, (2003) p.67.
82. L. I. Johansson, *Surf. Sci. Rep.*, 21 (1995) 177.
83. I. and G. Platzki (Ed.), *Thermochemical data of pure substances*, 3rd ed., Vol.2, VCH, New York, (1996) p.567.
84. F.-H. Lu, B.-F. Jiang, J.-L. Lo and M.-H. Chan, *J. Mater. Res.*, 24 (2009) 2400.
85. H. Zhang, E. H. Kisi, and S. Myhra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29 (1996) 1367.
86. I. O. Khomenko, A. S. Mukasyan, V. I. Ponomaryev, I. P. Borovinskaya, and A. g. Merzhanov, *Combust. Flame.*, 92 (1993) 201.

補充資料

已發表之 SCI 論文:

1. M.-H. Chan and F.-H. Lu*, 2011, "Air-based deposition of conductive nitride thin films by sputtering," J. Electrochem. Soc., 158(6), P75-P80.
2. M.-H. Chan, P.-L. Wu, and F.-H. Lu*, 2010, "Preparation of ZrN_xO_y films by magnetron sputtering using air as a reactive gas," Thin Solid Films, 518(24), 7300-7303.
3. M.-H. Chan and F.-H. Lu*, 2009, "Characterization of N-doped TiO_2 films prepared by reactive sputtering using air/Ar mixtures," Thin Solid Films, 518(5), 1369-1372.
4. M.-H. Chan and F.-H. Lu*, 2009, "X-ray photoelectron spectroscopy analyses of titanium oxynitride films prepared by magnetron sputtering using air/Ar mixtures," Thin Solid Films, 517(17), 5006-5009.
5. M.-H. Chan and F.-H. Lu*, 2008, "Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures," Surf. Coat. Technol., 203, 614-618.

申請之專利

中華民國:

- | | |
|------------------|--------------------|
| 名稱：製造氮化鋁鈦膜之方法 | 專利號碼：98113950(申請中) |
| 名稱：製造氮摻雜二氧化鈦之方法 | 專利號碼：98122340(申請中) |
| 名稱：金屬薄膜之物理氣相沉積方法 | 專利號碼：98140677(申請中) |

美國:

Method for Forming Metallic Nitride Film (申請中)

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期： 2011 年 06 月 30 日

計畫編號	NSC 97-2221-E-005-018-MY3		
計畫名稱	以物理氣相沉積法通入空氣製備導電氮化膜及其特性研究		
出國人員 姓名	呂福興	服務機構 及職稱	中興大學材料系 教授
會議時間	2011 年 4 月 30 日至 2011 年 5 月 8 日	會議地點	美國加州聖地牙哥(San Diego) Town & Country Hotel
會議名稱	(中文) 2011國際鍍膜研討會 (英文) ICMCTF (International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films) 2011 (38 th ICMCTF)		
發表論文 題目	(中文) 氮化膜在高溫控制氣氛之氧化與劣化研究 (英文) Oxidation and Degradation of Nitride Films at High Temperature under Controlled Atmosphere		

一、參加會議經過/與會心得

本次參加的這個會議「IIMCTF 2011」，全名為International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films，今年為第38屆，主辦單位是美國真空協會(American Vacuum Society, AVS)的Advanced Surface Engineering Division。我問大會的專職秘書Mary Gray，告知有差不多近700人註冊，這幾年來參加人數都蠻穩定，是鍍膜領域非常專業的國際會議，因此即使會議地點都固定在San Diego的Town & Country Hotel，年年都吸引相當多全世界鍍膜領域學者、專家以及學生參加，而且其中一大特點是工業界人士參加的也蠻多的，因此有許多實際應用之議題。台灣每年大概都有四、五十人參加，甚至有人年年都來，一來就超過二十年，像本系的創所所長施漢章教授、材料學門召集人杜正恭教授即是如此。事實上台灣一些參與此活動之先進，如翁明壽、汪大永等，即以ICMCTF為主臬，跟國內許多先進，共同創設了台灣鍍膜科技協會(Taiwan Association for Coatings and Thin Film Technology, TACT)，希望能擴大鍍膜學者專家之交流，我亦有幸在創始之初，就有機會參與即見證協會之成長。我是在1999年首次參加此會議的，此次因受Symposium B: Hard Coatings and Vapor Deposition Technology, B1: PVD Coatings and Technologies, session chair黃嘉宏(J.-H. Huang)教授之邀為邀請演講(invited talk)，因此在睽違11年後，再度參加了此盛會。

我們在4/30晚上到洛杉磯，隔天我就與黃嘉宏、喻冀平教授三人租車，開至聖地牙哥，當天就先註冊了。大會在5/2正式開始，上午是大會之專題演講(plenary talk)，主講人為Prof. Joe Green，他是UI Champaign-Urbana材料系教授，亦是美國工程院院士，更是Thin Solid Films的主編，另值得一提的是台科大經朱瑾教授推薦也把它聘為講座教授，大會介紹時還特別

提到這點，在全世界鍍膜專家雲集下，是很重要的免費宣傳。他演講的主題是「Fundamental Properties of TM nitrides and Design Strategies for Growth of Self-Organized Nitride Nanostructures」，我已聽過他幾次的演講，但這次特別添加了歷史的回顧，以他幾十年來從事過渡金屬氮化物薄膜的經驗，娓娓道來，仍是十分精采。

另隔天上五亦有一場專題演講(Exhibitor Keynote Lecture)，主講人則是Reactive Sputtering Inc.的創辦人Dr. William Sproul，他是台灣鍍膜科技協會前理事長翁明壽教授在美國西北大學念博士班的指導教授，他亦擔任過美國真空協會的president，有非常豐富的學術與業界經驗，他談的主題則是「Reactive Sputtering: Evolution, Development, and Latest Trends」，對反應性濺鍍的發展歷史，關鍵要素，未來發展，做了很詳細的解說，相信對學界與業界都很有啟發的。



圖 1: 我與李志偉教授(左一)與黃嘉宏教授(右一)於大會會場。

在週三下午還頒發一個R.F. Bunshah Annual Award給Technical University of Munich 的Prof. Dr. Stan Veprek，他並給了個ICMCF Lecture，主題是「Search for New Superhard Materials: Go Nano」，他從奈米觀點，探究超硬薄膜。我們協會年底會舉辦TACT 2011國際研討會，他也是受邀的大會專題演講人之一，我亦邀請他造訪中興大學並演講。

研討會的主題相當多，包括了幾乎所有薄膜重要的領域，而且區分得蠻細的，我屬Symposium B: Hard Coatings and Vapor Technology 的 B1: PVC Coatings and Technologies，即便是如此，範圍仍相當大，我受邀演講的題目是「Oxidation and Degradation of Nitride Films at High Temperature under Controlled Atmosphere」，將我過去十年有關此主題的研究做了回顧與整理，有關此方面的研究還不多，因此有其特色。聽了多場演講，感覺此研討會非常專業，規劃得鉅細靡遺，因此幾乎不僅沒有no show的情形，回流率也相當高。



圖 2: 我與博士生楊家榮於會場。



圖 3: 我發表演講情形。

最後一天的週五抽了空與黃嘉宏、喻冀平教授三人，至UCLA材料系，拜訪杜經寧院士，他也是我們學校的講座教授，因此約好做禮貌性之拜會。跟他聊過幾回，且曾請教過他問題，會特地拜訪他，因他不僅有長者之風範，且對學術研究之執著，一直都是很好學習的對象。



圖 4: 我與杜經寧院士(左二)以及黃嘉宏、
喻冀平教授(左一)於 UCLA 材料系。

二、建議

綜合而言，此次會議規模中上，約七百人，幾乎涵蓋薄膜科技所有領域，國外參與的人員相當多，而且業界的參與相當熱烈，是一大特色。感覺主辦單位非常用心，研討會內容安排非常專業，會議的細節規劃得鉅細靡遺，不僅值得參加亦是值得學習的國際研討會。



INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS AND THIN FILMS

Sponsored by Advanced Surface Engineering Division AVS
May 2-6, 2011, Town and Country Hotel, San Diego, California



To: Dr. Fu-Hsing Lu
National Chung Hsing University, Taiwan

Subject: INVITED SPEAKER Session B1
ICMCTF 2011

From: Steve Bull
ICMCTF 2011
General Chair

Dear Dr. Lu:

We are very pleased that you have agreed to be an Invited Speaker for the International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) 2011. Invited speakers are chosen because of their scientific reputation and our expectations that they help build enthusiasm and promote discussion at the meeting. We are very much looking forward to your presentation with a broader perspective on your topic.

As has been communicated by the Session Chair(s) responsible for your Session, a waiver for the conference registration fee has been offered to you. I would like to mention that as a requirement for receiving this waiver you must: 1) submit an abstract and 2) stay at the ICMCTF conference hotel (Town & Country Hotel).

The Call for Papers and the electronic abstract submission instructions can be found on the conference web site:

www2.avs.org/conferences/icmctf

Please go to this site and submit your required abstract electronically **by October 1st**.

More information will follow in a few months concerning the scheduling of your paper, registration and hotel information.

If you have any questions or concerns concerning this information please contact the Conference Administrator, Mary Gray at icmctf@mindspring.com so that this matter can be resolved before the conference. Please acknowledge that you received this letter so that I know your e-mail is current.

Thank you again for your contribution to the ICMCTF conference. I am looking forward to meeting you in San Diego.

Sincerely,
Steve Bull
ICMCTF 2011, General Chair

Oxidation and degradation of nitride thin films at high temperature under controlled atmosphere

Fu-Hsing Lu*

Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University
250 Kuo Kuang Road, Taichung 402, Taiwan

Abstract

Oxidation and degradation of nitride thin films, such as TiN, CrN, ZrN, AlN, prepared by magnetron sputtering were investigated over various temperatures in different atmospheres by analyzing changes in appearance and crystalline phases, as well as microstructures. The atmospheres contained air, nitrogen, and forming gas ($N_2/H_2 = 9$), which exhibited drastically different nitrogen and oxygen partial pressures. Oxidation of the nitride films was driven by the Gibbs free-energy changes between the nitrides and the formed oxides, and could be tailored by controlling the annealing temperature and nitrogen/oxygen partial pressures. Both internal stresses resulted from sputtering and thermally-induced stresses were responsible for many types of degradation in the films, which would be further discussed.

Keywords: nitride thin films, oxidation, degradation, annealing, controlled atmosphere

* Corresponding author. Tel.: +886-4-22851455; fax: +886-4-22857017
E-mail address: fhlu@dragon.nchu.edu.tw (F.-H. Lu)

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/10/31

國科會補助計畫	計畫名稱：以物理氣相沉積法通入空氣製備導電氮化膜及其特性研究	
	計畫主持人：呂福興	
	計畫編號：97-2221-E-005-018-MY3	學門領域：表面技術

無研發成果推廣資料

97 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：呂福興			計畫編號：97-2221-E-005-018-MY3				
計畫名稱：以物理氣相沉積法通入空氣製備導電氮化膜及其特性研究							
成果項目			量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）
			實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比		
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	3	0	100%		
		研討會論文	4	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	3	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	5	0	100%	人次	
		博士生	1	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	5	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	1	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>1. TACT 2010 - 台灣鍍膜科技協會年會 詹慕萱(博士生)獲得海報論文佳作獎</p> <p>2. TACT 2009 International Thin Films Conference 詹慕萱(M.-H. Chan, 博士生)、吳伯倫(P.-L. Wu, 碩士) Poster Paper Award-excellent paper</p> <p>3. 2008 年 台灣鍍膜科技協會年會-鍍膜在能源與光電應用、國科會專題計畫 研究成果發表會 范慧屏(碩士生)獲得海報論文優等獎</p> <p>詹慕萱(博士生)獲得海報 論文佳作獎</p>
----------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科教處計畫加填項目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與（閱聽）人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒達成目標

☐未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐實驗失敗

☐因故實驗中斷

☐其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☒已發表 ☐未發表之文稿 ☐撰寫中 ☐無

專利：☐已獲得 ☒申請中 ☐無

技轉：☐已技轉 ☐洽談中 ☒無

其他：（以 100 字為限）

本計畫共發表 5 篇 SCI 論文，並有四件專利申請案（3 件中華民國專利與 1 件美國專利）。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

此一研究成果與所提出之計畫相符，已成功達成目標。在通入空氣當成反應性氣體，且於高背景壓力下，亦即低真空下，製備出金屬氮化膜，此成果為文獻首見。此一研究成果突破了以往欲製備金屬氮化膜需抽至高真空且需在純氮氣之環境下才可製備之限制。這證實先前所提構想可行，此一成果代表若在高背景壓力（低真空）下鍍著導電氮化膜，只需控制好所需參數，便可製備出低背景壓力（高真空）下才可完成之結果。這在節省成本、環保節能方面具有重大的貢獻，甚可拓展更多之薄膜應用。