

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 陰極電弧蒸鍍系統沉積氧化鉻薄膜之研究--子計畫二：氧化鉻薄膜沉積之電漿分析研究(2/2) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：整合型  
計畫編號：NSC 95-2745-E-451-003-URD  
執行期間：95年08月01日至96年07月31日  
執行單位：明道管理學院材料暨系統工程研究所

計畫主持人：汪大永

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：劉昱顯、楊順然  
助理教授：張銀佑

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫（期末報告）

（計畫名稱）

陰極電弧蒸鍍系統沉積氧化鉻薄膜之研究

子計畫二：氧化鉻薄膜沉積之電漿分析研究

計畫類別：☐ 個別型計畫 ☒ 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2745-E-451-007-URD

執行期間：94 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：汪大永

共同主持人：

計畫參與人員：張銀祐、劉昱顯、楊順然

成果報告類型（依經費核定清單規定繳交）：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：明道大學 材料暨系統工程研究所

中 華 民 國 96 年 09 月 30 日

# 目錄

1. 摘要 .....	3
2. 前言 .....	3
3. 實驗方法 .....	4
4. 實驗結果與討論 .....	6
5. 結論 .....	18
6. 自評與後續研究 .....	19
7. 可供推廣之研發成果資料表 .....	21

# 陰極電弧蒸鍍系統沉積氧化鉻薄膜之研究

## 子計畫二：氧化鉻薄膜沉積之電漿分析研究

計劃編號: NSC 94-2745-E-451-007-URD

執行日期: 95 年 8 月1 日至 96 年 7 月31 日

計畫主持人:汪大永

計劃參與人員:張銀祐、劉昱顯、楊順然

### 摘要

本計畫之目的在於利用光激發電漿光譜儀電漿分析儀器，針對陰極電弧活化沉積氧化鉻及氮化鉻鍍膜進行電漿檢測分析與反應機構研究。本計畫研究重點利用電漿分析儀探討低微粒磁控過濾陰極電弧源機構及傳統陰極電弧沉積氧化鉻硬質鍍膜製程所產生之物種，建立製程參數對電漿反應物種之機制。研究結果本計畫成功利用混入氬氣(Ar) 及氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下進行Cr-O<sub>x</sub>鍍膜製程。由電漿檢測分析結果顯示，Ar在氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下持續促進鉻靶之激發反應以使鉻靶激發產生鉻原子與鉻離子以與氧氣(O<sub>2</sub>)產生電漿反應。鉻的電子密度於Ar在1mTorr壓力下為約  $4 \times 10^{16}/\text{m}^3$ 。隨著氧氣分壓增加，鉻及氧的電子密度增加達約為  $10^{18}/\text{m}^3$ ，顯示在通入氬氣(Ar)及氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下，此電子密度增加趨勢與光激發電漿光譜所得結果相似呈增加趨勢，證實本計畫研究改善CrO<sub>x</sub>鍍膜製程可採用混入約1 mTorr之Ar氬氣，藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成CrO<sub>x</sub>鍍膜製程電漿反應，並獲致緻密之Rhombohedral Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與 Tetragonal CrO<sub>2</sub>多相之結構。同時，低微粒磁控過濾陰極電弧源方式有效導引鉻原子及離子態激發氧之原子及離子態，藉由過濾式磁控輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成改良式低微粒陰極電弧源CrO<sub>x</sub>鍍膜製程電漿反應，並獲致高品質緻密結構之氧化鉻鍍膜。

中文關鍵詞：電漿檢測、陰極電弧蒸鍍、氧化鉻薄膜

英文關鍵詞：Plasma Diagnosis、Cathodic Arc Evaporation、Chromium Oxide Coating

### 一、前言：

PVD 表面改質技術在一些重要的製程中，由於電漿本身內部的氣相反應以及週邊物質（例如：反應腔壁（chamber wall）或基材）的交互作用（包括物理及化學作用），使得在製程上的電漿行為變得非常複雜。它的特性會隨著輸入條件（input condition），譬如：輸入功率、壓力、氣體流量與成分，以及反應器的幾何形狀等的變化而有所不同。而此電漿特性又會對製程上的結果（譬如：蝕刻率、均勻性和薄膜特性等），造成直接的影響。為了掌握電漿在製程上的基本性質，瞭解電漿的原理與特性，是掌握電漿製程輸入條件與輸出結果的重要關鍵，因此電漿診斷技術的發展必須同步進行。本研究計劃持續第一年計畫將利用電漿診斷法中的光激發光譜儀（Optical Emission Spectrometer）解析電漿中之離子能量、電漿組成與濃度等特性[1-3]。本子計畫二「陰極電弧活化沉積硬質鍍膜之電漿檢測與反應機構研究」搭配子

計畫一「大面積陰極電弧沈積源之機構設計與電腦整合自動控制系統研究」與子計畫三「過濾式陰極電弧沈積類鑽碳膜於精密成型模具之應用研究」在陰極電弧沈積系統建立電漿檢測系統設計與製作研究，藉由第一年光激發光譜儀之採購與電腦控制資料擷取系統之設計與建立、陰極電弧沈積系統可移動式靜電探針在弧源與工件相關位置之設計與組裝安裝並完成電漿檢測分析。利用以上之電漿檢測設施，結合其他三項子計畫（一、三及四）將建立改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積硬質鍍膜電漿反應機制。藉以上診斷技術以窺探電漿內的電漿密度、物種成分與隨壓力變化的穩定度等相關資訊，其將直接貢獻於氧化鉻硬質薄膜特性之分析與研究。本年(第二年)之研究主題延續子計畫(三)「低微粒陰極電弧源機構之改良設計與製作」第一年研發成果完成之陰極電弧蒸鍍源輔助機構。計畫重點利用可提供高離化率之陰極電弧源以金屬靶產生之高能量金屬電漿與氧氣產生裂解反應沉積氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )薄膜。探討不同氧氣氣體分壓下之電漿物種分佈、電子與離子分佈、及分析所製備之氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )鍍膜結構性質，電漿參數因改良式陰極電弧源而產生氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )薄膜特性之改變研究。

## 二、實驗方法：

本計畫研究利用光激發光譜儀(Optical Emission Spectrometer, OES)電漿檢測分析儀器，針對陰極電弧沈積氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )薄膜進行電漿檢測分析與反應機構研究。圖一為本計畫所使用之電漿檢測系統實驗設備主體系統、電漿檢測與鍍膜系統控制器及光激發電漿分析光譜儀(OES)。利用上述檢測分析互相對照、確認，並同時利用FE-SEM以及XRD，如圖二及圖三，對試片進行分析以利確認最佳之參數。



光激發電漿分析光譜儀資料擷取器



Langmuir 電漿檢測系統



腔體內專用 90 度之量測鏡頭



鎗體內專用光纖



鏡頭與內光纖連接後之狀況



腔體外光纖(連接至 OES 主機用)

圖一、光激發電漿分析光譜儀(Optical Emission Spectrometer, OES)與各式組件

本年度特別加購 OES 專用支內腔體光纖，已達道 OES 量測與試片製作同步之狀態，在沉積薄膜同時，亦可一同量測數據，已達到數據統一且完整之目的。本年度實驗室針對加裝了過濾器之--過濾式陰極電弧沉積系統沉積  $\text{CrO}_x$  之深入研究與現象分析。本年度研究之主要探討部分有二，首先是針對沉積系統腔體內部之偵測，第二則是針對經由過濾式陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  進行分析。尤重表面平整度之分析，期望尋求出良好的沉積機制。



圖二、FESEM 場發射掃描式電子顯微鏡



圖三、XRD 繞射儀

### 三、實驗結果與討論：

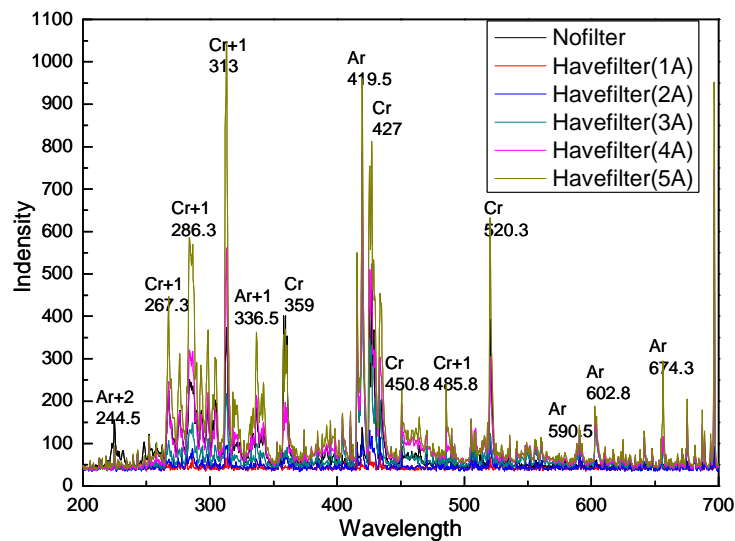
#### A. 光激發光譜儀 OES 量測結果與分析

經由可伸入腔體內部之 OES 腔體內專用光纖，針對腔體內部之反應機構做出精確之量測，以確實掌握薄膜經由過濾式陰極電弧沉積法沉積時之狀態，以利後續分析進行。

圖四所示為利用鉻靶在過濾式陰極電弧沉積通入氬氣(Ar)環境氣氛下進行光激發光譜量測光譜結果，可發現利用陰極電弧方式使用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下有鉻的原子態(Cr)與離子態( $\text{Cr}^{2+}$ )從靶中被激發出來，顯示此陰極電弧沉積技術可有效激發產生原子態及離子化金屬。

同時由表一所示為利用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下，在不同過濾磁控電流下過濾式陰極電弧進行光激發光譜量測光譜結果，過濾磁控電流愈大時所產生之磁場較大，表一顯示針對 Cr 元素之離子態及原子態，不同之過濾器磁控電流大小會影響 Cr 元素之離子態及原子態光譜強度，間接影響其離子/原子比例，結果顯示當過濾器磁控電流為 3A 時，Cr 離子/原子光譜強度比值具有最大之比值(0.97)。





圖四、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下之光激發光譜量測光譜

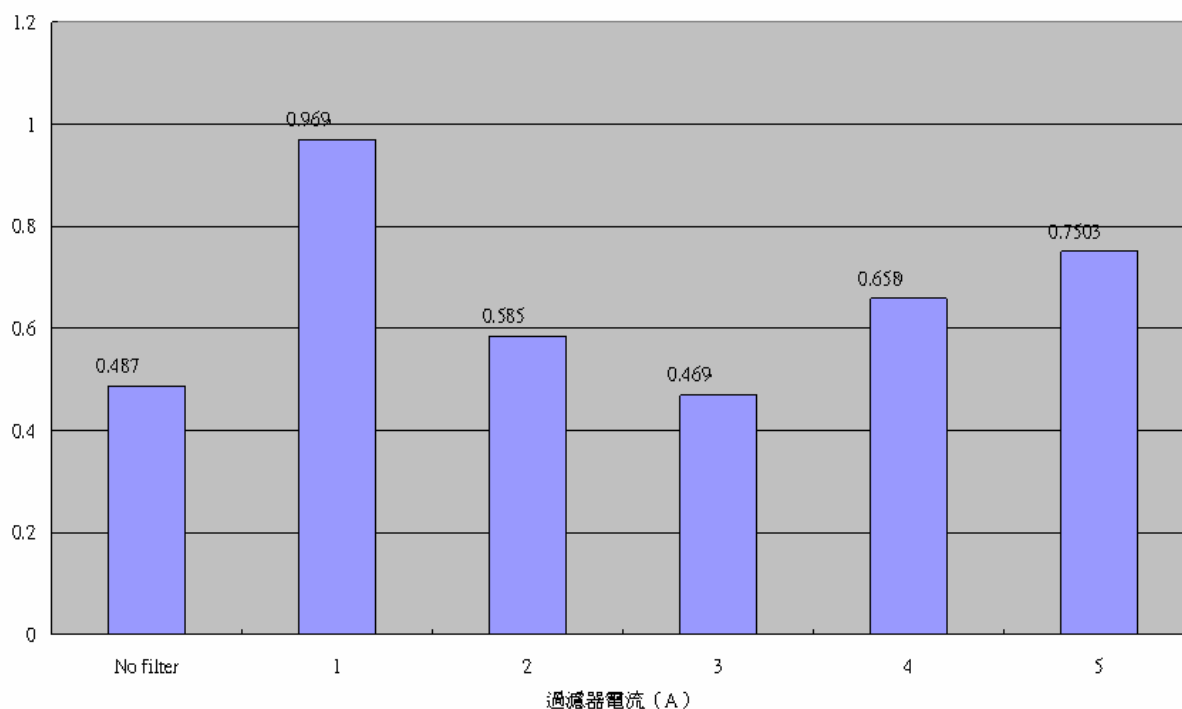
表一、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下進行光激發光譜量測光譜結果

過濾器磁控電流 (A)	Cr (ion 284nm)	Cr (atom 427.3nm)	Cr 離子/原子光譜 強度比值
No filter	306	628	0.487
0 (*)	25.153	33.59	0.748
1	312.45	322.23	0.969
2	68.68	117.28	0.585
3	133.06	283.47	0.469
4	320.13	486.48	0.658
5	585.85	780.72	0.751

由表一結果顯示，首先我們可以發現在安裝了過濾器之後，不加入任何的電壓，因把與光譜量測光纖所在位置有 90 度的角度差異，導致量測數值低落，以肉眼觀視腔體內側也幾乎不見任何電漿激發光線，顯示在無過濾磁控導引下，Cr 元素之離子及原子無法導引至腔室內。

此過濾式陰極電弧沈積可在磁過濾系統下導引 Cr 元素之離子及原子至腔室內進行鍍膜製程。推論而得到磁過濾電流具有導引磁控作用，證實可利用本研究計畫之磁過濾裝置進行鍍膜製程。當我們排除了不添加任何過濾器磁控電流（過濾器磁控電流 0 安培）之數值後，離子態訊號比上元素態訊號之比值繪出長條圖，如圖五所示。



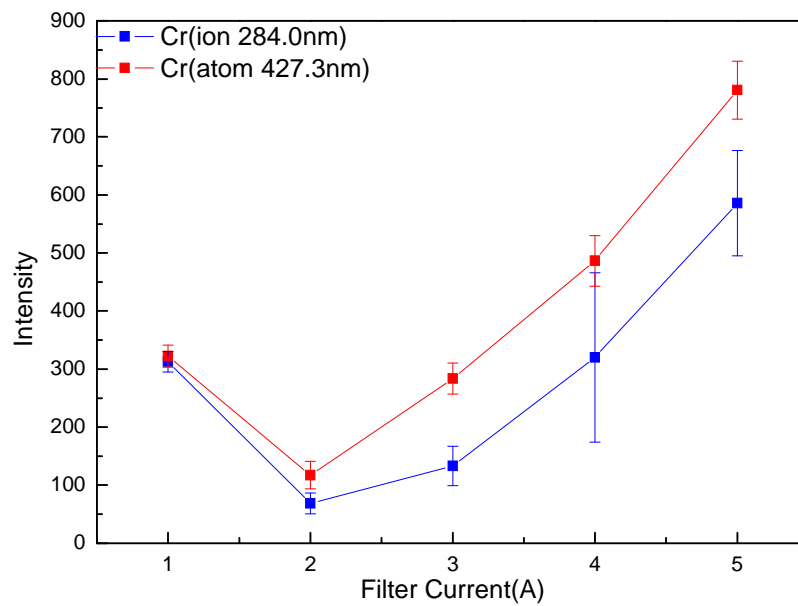


圖五、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下進行光激發光譜量測光譜 Cr 離子/原子光譜強度比值

經由圖五顯示，其在過濾器電壓提升到 3 安培時，鉻元素之離子態與原子態訊號比例最接近無過濾器時之比例。但是三安培所顯示之比值卻是最小，代表離子態與原子態之元素於腔體內部有相近的量，因此我們在單獨抽出改變過濾器磁控電流量的數據繪製成圖六。

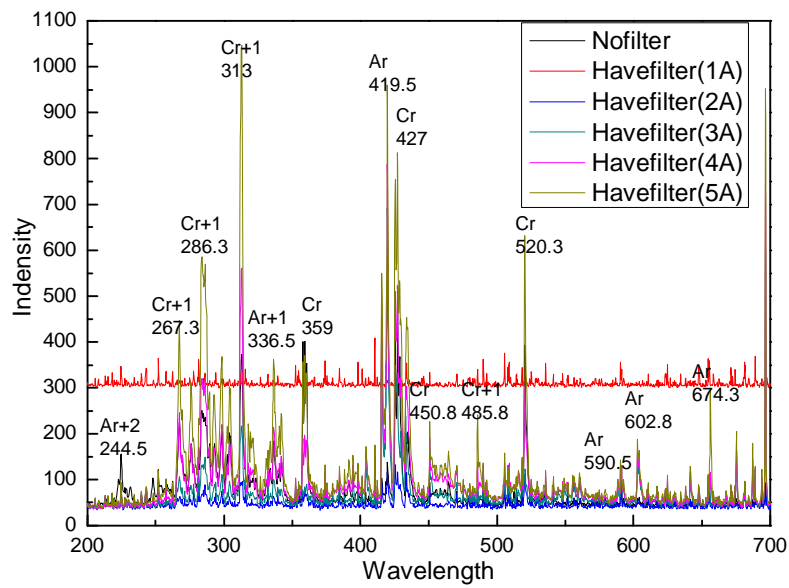
由圖六可以得到以下結果分析：

1. 過濾器磁控電流對離子態與原子態之 Cr 元素皆具影響性；
2. 過濾器磁控電流 2 安培時，不論是原子態或離子態的訊號皆為最低，但同時也是轉折點，而後兩信號皆隨電流增加而相對增強。但是以比值的結果來觀察卻是以 1 安培為最高，可得知過濾磁控電流雖然對離子態之元素有輔助作用，但在 3 安培時卻出現最低比值現象，也就代表高電流並非就絕對正向效果，足以導引離子態元素至工件位置。

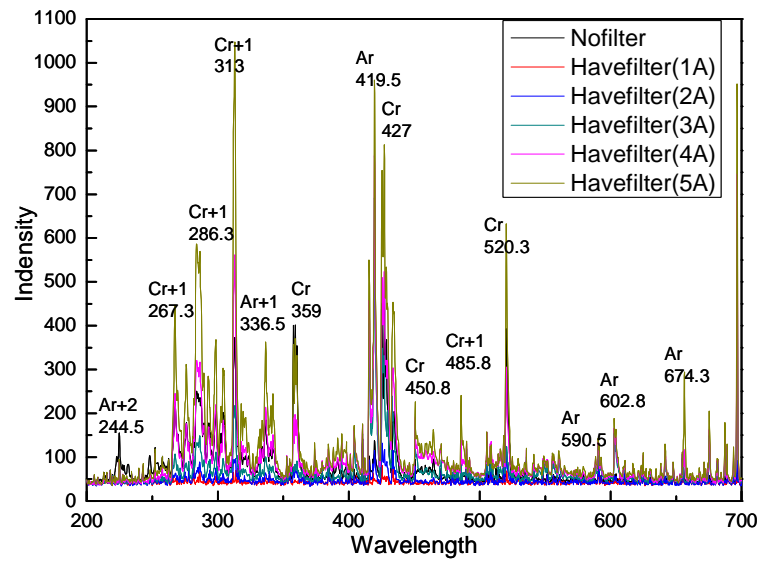


圖六、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下進行光激發光譜量測光譜 Cr 離子/原子光譜強度比值

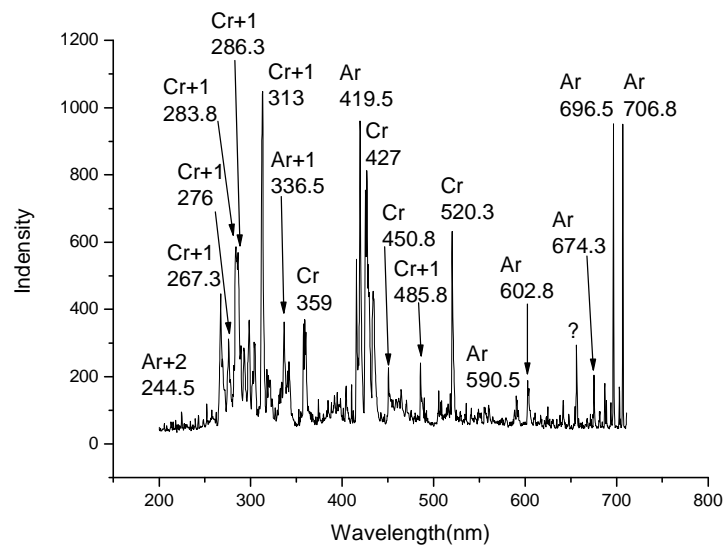
當我們把有無過濾器之數據相疊比較得到如圖七所示，圖七中有很特殊的狀況，在 1 安培下，整組曲線都向上平移，而我們嘗試將其以同基準點之背景值重新繪圖，如圖八。由圖表得知，過濾器 1 安培之數據，並未有較特殊的圖形，反觀 5 安培之曲線，光譜峰相當明顯，並且與過去之數據相比，但光譜峰值的位置也不相同於過去其他數據，將 5 安培所有的峰都有偏移，若單獨取出過濾器 5 安培之光譜得到如圖九之光譜。在圖九中我們發現，經由過濾後所量測而的數據，其峰值皆與無過濾器所測得不同，由此得知是由於過濾磁控器所產生之電磁場影響了陰極電弧激發鉻所有的電漿狀態，造成了電漿光譜峰的偏移。而藉由上兩張圖我們可以發現，離子態的訊號 ( $\text{Cr}^+$  283.8nm & 286.3nm & 313nm)，會隨著過濾器電壓提高而增強，如圖十。由圖十得知隨著過濾磁控電流提高訊號強度差也愈大，以波長 313nm 之 Cr ion 訊號為目標，繪製趨勢變化圖如圖十一。顯見在提高過濾磁控電流時，相對鉻離子之光譜強度增加，亦即鉻離子含量增加。由以上之數據可以得知，過濾器磁控電流對鉻元素之離子態有較明顯之提升，過濾器磁控方式會導引較高比例之離子態。



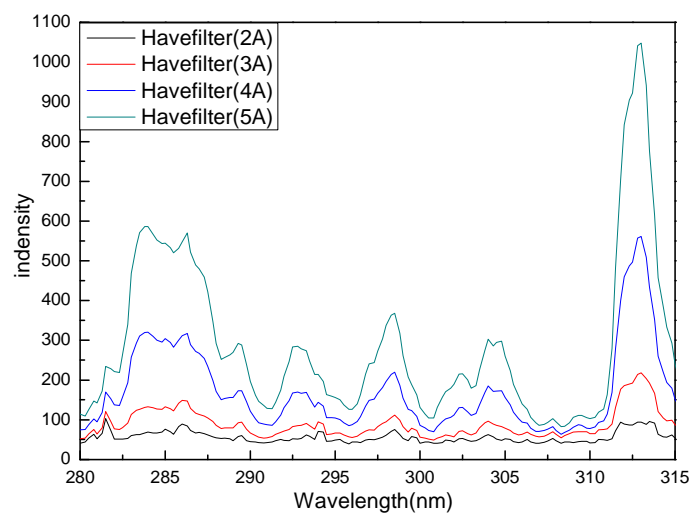
圖七、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下之電漿光譜疊圖(過濾磁控電流 1A 之光譜未減除基礎值)



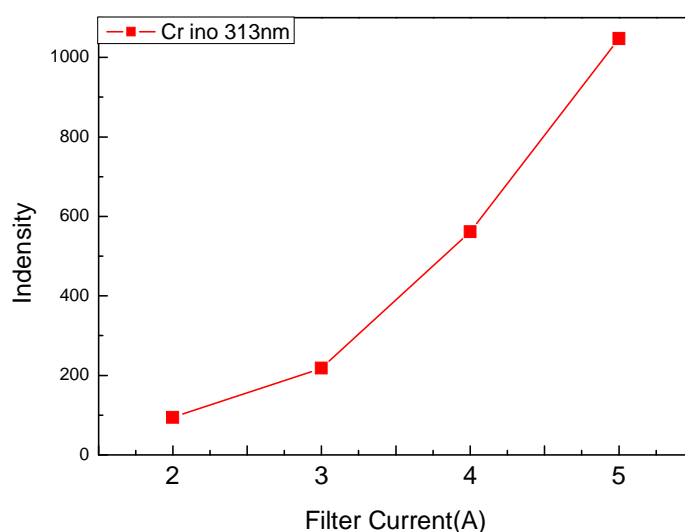
圖八、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下之電漿光譜疊圖(過濾磁控電流 1A 之光譜減除基礎值)



圖九、過濾式陰極電弧沈積在過濾磁控電流 5A 下之電漿光譜圖



圖十、過濾式陰極電弧沈積在過濾磁控電流 5A 下之電漿光譜圖(280 nm~315nm 範圍)

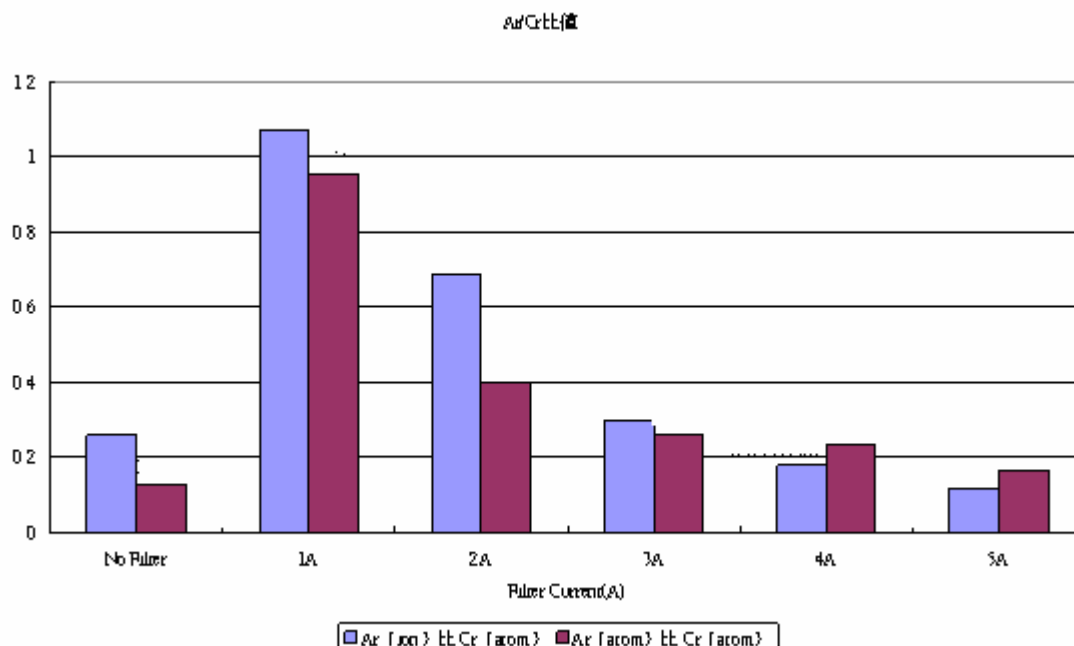


圖十一、過濾式陰極電弧沈積在以波長 313nm 之 Cr ion 訊號不同過濾磁控電流下之電漿光譜強度比較圖

針對 Ar 元素進行觀察，發現狀況與鉻元素完全不同，在 Ar 元素方面，無論是原子態或離子態以數值方觀察，都有逐漸增強的趨勢，繪製成圖表後卻發現，原子態之訊號成長趨勢相對明顯，在過濾器磁控電流大於 4 安培之後，其原子態訊號強度就超過了離子態之訊號強度，在 Ar 原子與鉻原子態光譜強度比值方面則出現在較高電流二者較接近之趨勢。在過濾器磁控電流為 2 安培之後，Ar 原子與鉻原子態光譜及 Ar 離子與鉻離子態光譜強度比值皆達到最大值，顯見磁過濾磁場影響 Ar 與鉻之電漿狀態很大，如圖十二。

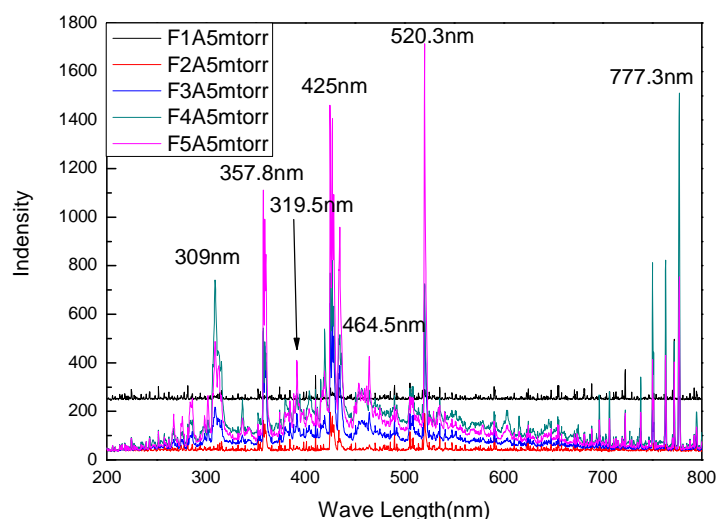
表二、過濾式陰極電弧沈積在不同過濾磁控電流下進行針對 Ar 元素光激發光譜量測光譜結果

過濾器磁控電 流 (A)	Ar ion (224.8nm)	Ar atom (458.8nm)	Cr atom (427.3nm)	Ar(ion)/Cr(ion)	Ar (atom) /Cr (atom)
No Filter	162.01	79.76	628.11	0.257	0.126
2A	80.85	46.83	117.28	0.689	0.399
3A	84.23	73.57	283.47	0.297	0.259
4A	86.26	113.92	486.48	0.177	0.234
5A	92.48	128.83	780.72	0.118	0.165



圖十二、過濾式陰極電弧沈積之 Ar 原子與鉻原子態光譜及 Ar 離子與鉻離子態光譜強度比值比較圖

圖十三所示為利用鉻靶在過濾式陰極電弧沉積通入氧氣( $O_2$ )環境氣氛下進行光激發光譜量測光譜結果，可發現利用陰極電弧方式使用鉻靶在通入氧氣( $O_2$ )環境氣氛下除了有鉻的原子態(Cr)與離子態( $Cr^{2+}$ )從靶中被激發出來外，還有氧原子及氧離子態。顯示此陰極電弧沉積技術可有效激發產生原子態及離子化金屬及氧。在較低壓力 5mtorr 的情況下，各種訊號的各電流之強度差以 4 安培與 5 安培之圖型較為突出，同時以 4 安培之訊號為最強，且明顯高出其他電流許多。

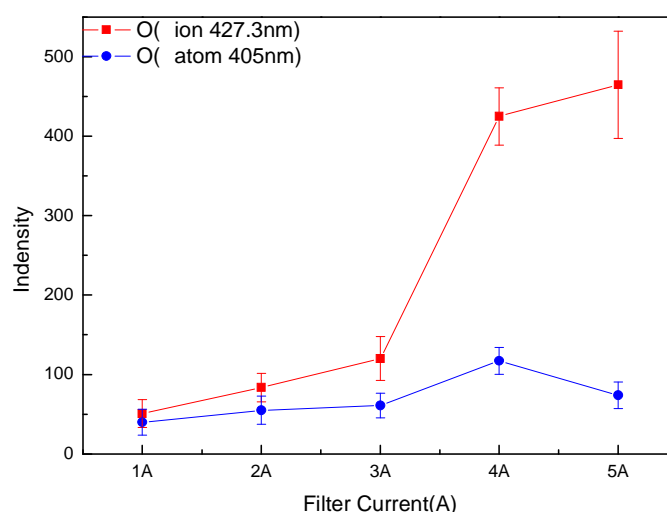


圖十三、過濾式陰極電弧沈積  $CrO_x$  在 5mTorr 不同過濾磁控電流下之電漿光譜疊圖

改變氧分壓壓力為 20mtorr 狀態下，由電漿光譜得知氧元素之離子態與原子態可獲得最多的狀態。以 20mtorr 進行氧元素訊號強度之比較：不論在各種壓力下接有些不合於資料庫之峰值出現，亦再次印證了有過濾器會造成峰值的位移。配合第一年計劃（無磁過濾）執行之結果，可推測出應以 20mtorr 狀態下氧元素之離子態與元素態為最多的狀態。以 20mtorr 進行氧元素訊號強度之比較如表三及圖十四所示。經由表三可以得知，氧元素離子態和元素態之變化趨勢亦是隨著過濾器磁控電流提高而隨著逐步提昇，而經由圖表可以發現在過濾器磁控電流 4 安培及 5 安培的情況下其變化量是最大的，在過濾器磁控電流 4 安培之氧原子態達到最大，而過濾器磁控電流 4 安培之氧離子態驟升，在過濾器磁控電流 5 安培之氧離子態達到最大。

表三、過濾式陰極電弧沈積在 20mTorr 不同過濾磁控電流下進行針對 Ar 元素光激發光譜量測光譜結果

過濾器磁控電流 (A)	O ion( 427.3nm )	O atom (405nm)	Cr atom (357.8nm)	O( ion )/ Cr( ion )	O ( atom ) / Cr ( atom )
1A	51.05	39.99	36.61	1.394	1.092
2A	83.68	55.2	75.47	1.108	0.731
3A	120.21	61.09	102.48	1.172	0.596
4A	424.89	117.35	340.33	1.248	0.344
5A	464.59	74.13	422.66	1.099	0.175



圖十四、過濾式陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  在 20mTorr 不同過濾磁控電流下之氧電漿光譜強度比較

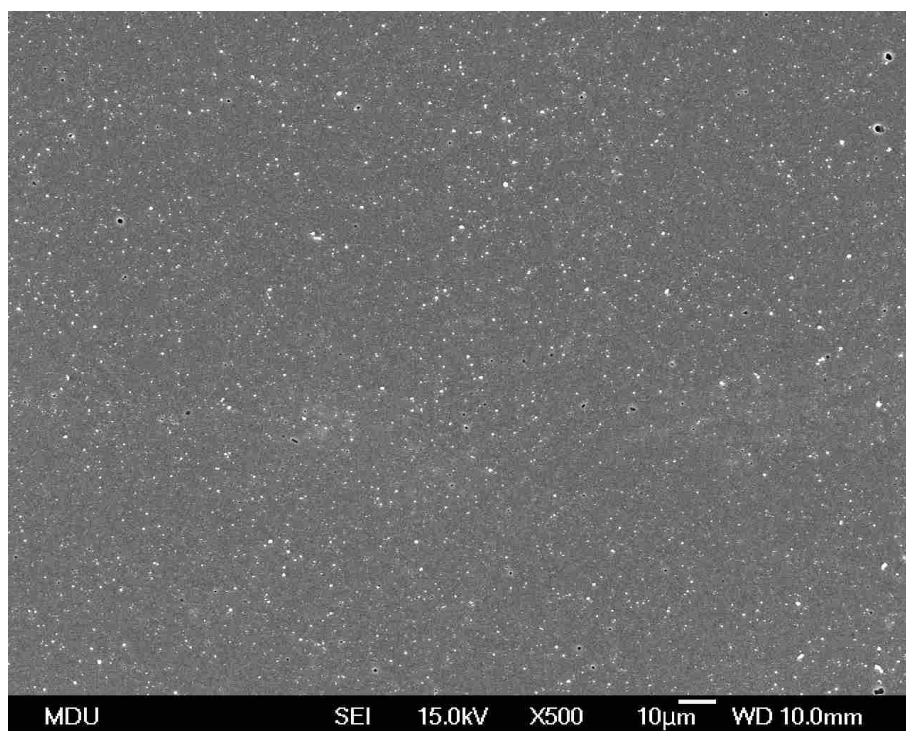
綜合以上電漿光譜分析結果可得到分析結論如下：



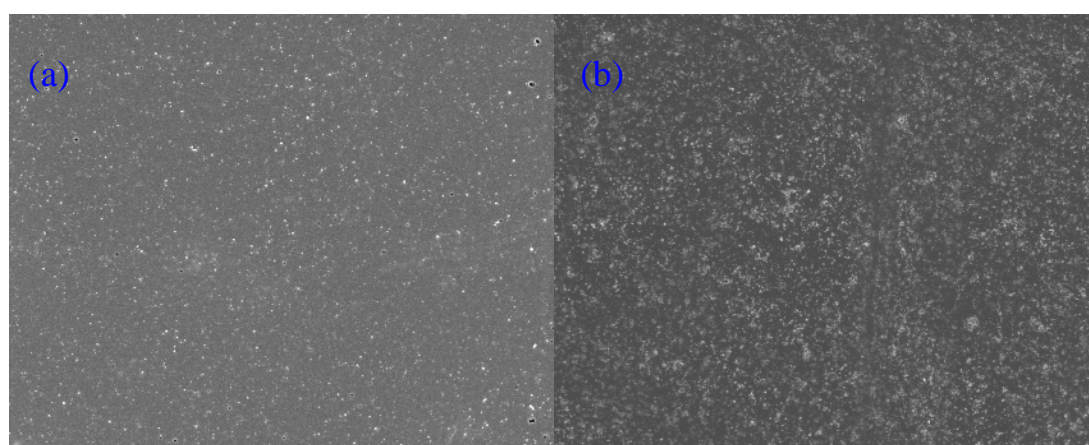
- (1) 利用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下進行電漿光譜量測光譜結果，在 Cr/Ar 的狀態下，可發現利用陰極電弧方式使用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下有鉻的原子態(Cr)與離子態( $\text{Cr}^{2+}$ )從靶中被激發出來，顯示此陰極電弧沈積技術可有效激發產生原子態及離子化金屬。而在  $\text{CrO}_x$  量測結果，也有  $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^+$ 、 $\text{O}^+$ 等離子的出現，且同時也有原子態出現，此鉻金屬離子態與氧原子以激發(excitation),離子化(ionization)及價電子轉換碰撞方式 (charge transfer collisions between Cr ions and neutral nitrogen molecules)之電漿化學反應形成鍍膜。根據計畫主持人以往之經驗與相關文獻，在陰極電弧沈積製程之鉻靶於通入氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下進行  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程，會隨氧氣在鉻靶靶面毒化(poison effect)使得鉻靶與濺鍍情形類似而呈現弧點不穩定之情形，本計畫採用混入氬氣(Ar) 及氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下進行  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程。隨著氧氣分壓增加，鉻及氧的電子密度增加約為  $10^{18}/\text{m}^3$ ，而顯示在通入氬氣(Ar)及氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下，此電子密度增加趨勢與光激發光譜所得結果相似呈增加趨勢，證實本計畫研究改善  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程可採用混入約 1mTorr 之 Ar 氬氣，藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程電漿反應。本計畫研究改善  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程可採用混入約 1mTorr 之 Ar 氬氣，藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程電漿反應。
- (2) 本計畫建立改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積硬質鍍膜電漿反應機制，改變氧分壓壓力為 20mtorr 狀態下，由電漿光譜得知氧元素之離子態與原子態可獲得最多的狀態。同時，藉由磁過濾電流改變磁過濾磁場，磁過濾電流愈大時磁過濾磁場強度增加，在過濾器磁控電流 4 安培之氧原子態達到最大，而過濾器磁控電流 4 安培之氧離子態驟升，在過濾器磁控電流 5 安培之氧離子態達到最大。顯見過濾磁控方式有效導引鉻原子及離子態激發氧之原子及離子態，藉由過濾式磁控輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成改良式低微粒陰極電弧源  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程電漿反應。

## B. 微結構分析

由以上 OES 之分析結果發現，在過濾器磁控電流 4 安培之情況下，是氧元素之原子態與離子態是訊號最強之狀態，並且在觀察電漿圖譜下，也可以觀察到過濾器電流 4 安培時，各種類訊號差異也較大，並且在許多峰值上，訊號強度亦大於過濾器電流 5 安培之訊號，故選取 4 培電流之沉積試片，進行 SEM 結構形貌觀察，並與第一年之無過濾磁控方式之試片做比較，主要觀察其表面的狀況，如圖十五所示。



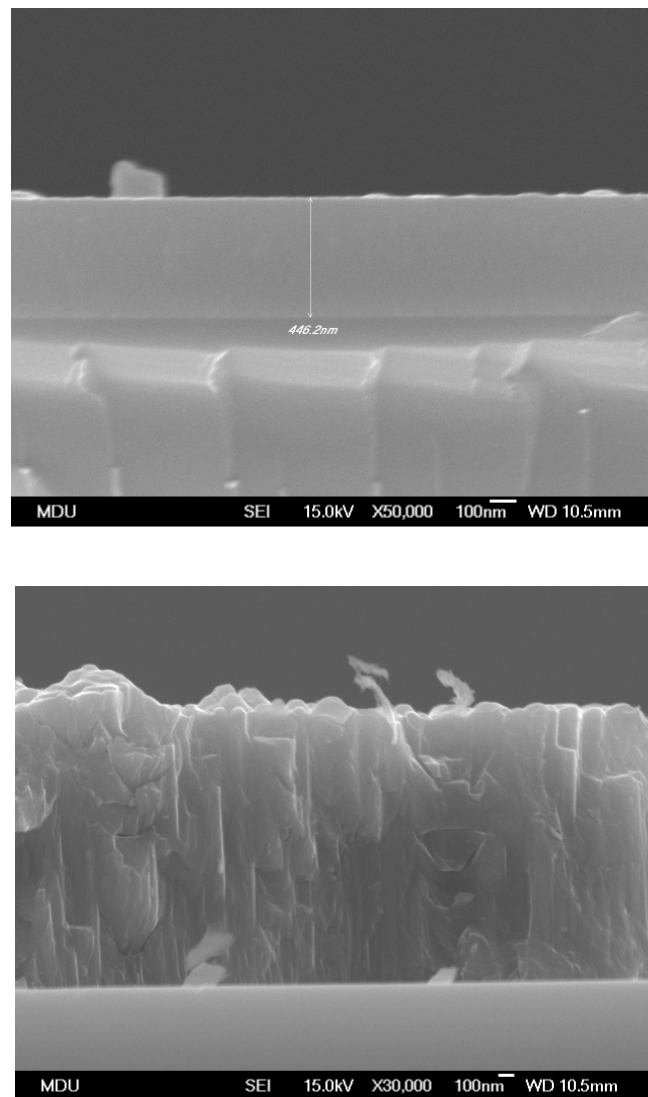
圖十五、過濾器磁控電流 4 安培，氣體壓力為 5mtorr，偏壓為 150V 之況下沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜 SEM 表面形貌



圖十六、(a) 過濾器磁控電流 4 安培，氣體壓力為 5mtorr，偏壓為 150V 之況下沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜 SEM 表面形貌及(b) 無過濾器磁控所沈積之  $\text{CrO}_x$  薄膜 SEM 表面形貌

圖十六(a)為有經過過濾器後沉積之薄膜，圖十六(b)則為無過濾器沉積之薄膜，由此圖發現有加裝過濾器之薄膜，表面的形貌相對較為平滑，微粒相對大量減少，由此可知本計畫藉由磁過濾器沉積之薄膜可成功改善  $\text{CrO}_x$  薄膜品質。同時由圖十七之改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜之 SEM 斷面形貌，可藉由磁過濾器沉積之薄膜可成功改善  $\text{CrO}_x$  薄膜之結構緻密性，由圖中觀察，發現薄膜厚度僅 446.2nm 相當的薄，但以該斷面看來，膜層相當的緻密，並未有明顯的缺陷出現，而在相同倍率的 SEM 照視中可以發現，兩者膜厚差接近 300nm，且在鍍膜緻密性上有頗大的差異，無過濾器沉積之薄膜，有類似柱狀晶之結構，

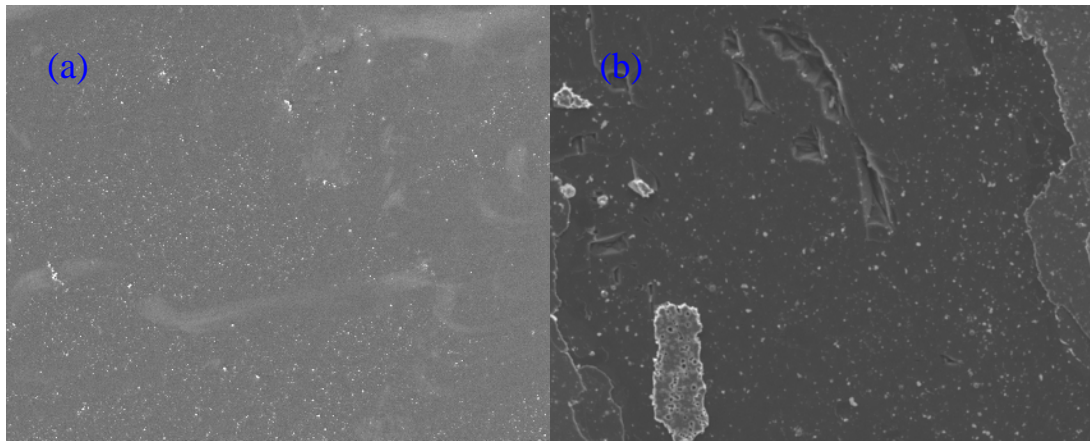
而改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  薄膜，則明顯得到緻密結構之  $\text{CrO}_x$  薄膜。



圖十七、(a) 改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  薄膜 FESEM 鍍膜斷面結構及(b) 無過濾器磁控所沈積之  $\text{CrO}_x$  薄膜 SEM 表面形貌陰極電弧沈積在鍍膜之 FESEM 鍍膜斷面結構

如圖十八所示，在 20mtorr 的壓力下，改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  薄膜的照片，可以看到依然是平滑，並未有明顯的缺陷與較大的顆粒出現，可以說表現仍是相當優異，並不因為有高量的氣體通入，或是壓力提高，而造成許多缺陷，當與無過濾器沉積之試片進行比較時，兩者差異非常明顯，除了顆粒與缺陷少外，更沒有剝落的現象，由各種壓力的觀察發現，透過過濾器再沉積薄膜，其鍍膜的品質穩定性相當好，且表面亦相對於無過濾器沉積之薄膜平滑。





圖十八、(a) 改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  薄膜 FESEM 表面形貌及(b) 無過濾器磁控所沈積之  $\text{CrO}_x$  薄膜 SEM 表面形貌陰極電弧沈積在鍍膜之 FESEM 表面形貌

陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜，利用改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積，其對於表面平整度的方面有大的改善，但是因為經由過濾器的過濾，使得沉積率受到明顯的影響，而造成薄膜厚度普遍的降低，不如無過濾時的沉積有效率，且因過濾器需添加電流，故在原子態或離子態之比例亦與無加裝過濾器之狀況不同，且帶有的價電態也受到影響，其所釋放出之激發光波長亦不同於單純之陰極電弧沉積之狀態，都有偏移的狀況出現，且因為薄膜厚度所需時間亦較長，故總合操作時間亦須延長，且在試片之清洗上需要更加留心，以避免缺陷之產生，或造成薄膜出現空孔或無法附著之現象。

總合上述各項結果以及第一年度之實驗結果，以無過濾式陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜是可行的且具一定的沉積效果，但對表面平整度之表現則因具有微粒而差強人意。而在經由利用改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積  $\text{CrO}_x$  薄膜，其薄膜之表面平整度有明顯大幅的改善，也相對改變了薄膜的結晶型態，薄膜呈緻密之晶體結構，但在沉積率的表現則因磁過濾而降低，整題而言利用過濾式陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜為針對高品質之沉積方式，且適合高表面平整度要求之精密元件與工具狀況下使用。

#### 四、結論：

1. 本計畫第一年度在陰極電弧沈積系統建立靜電探針與光激發電漿光譜儀之電漿檢測系統設計與製作研究，以陰極電弧沈積  $\text{CrN}$  薄膜而言，由 OES 電漿光譜分析，可知 Ar 離子訊號隨著氮氣壓力提高而下降，但仍保持持續激發鉻靶之運作，以使鉻靶穩定產生電漿以與氮氣形成  $\text{CrN}$  鍍膜。於氮氣壓力為 10mtorr 壓力時，氮元素訊號達到飽和的狀態，顯示在氮氣壓力為 10mtorr 即已足夠形成所需之  $\text{CrN}$  反應機制。在以往濺鍍 Sputtering 過程中，鉻原子光譜強度會隨氮氣通入籍壓力增加而減少，但在陰極電弧製程中，鉻原子光譜強度並不會隨壓力增加而減少，反而持續增加，此乃因為氮氣會促進陰極電弧鉻靶之激發，遂使鉻靶激發產生更多之鉻原子與鉻離子以更進一步促成  $\text{CrN}$  之電漿反應。

利用 EDS 分析所製備之  $\text{CrN}_x$  之化學組成，分析結果如表一所示，於氮氣壓力為 5 mTorr 下，所製備之鍍膜為  $\text{Cr}_2\text{N}$ ，當壓力達到 10mtorr 及 15mtorr 時，最接近 1:1 的 CrN 比例，就整體沉積情況而言，結果皆與 OES 的結果大致相吻合，因鉻元素原子量較大，所以需要較多的量才能達到 1:1 的狀態，而 CrN 薄膜最為穩定的薄膜。

2. 以往在陰極電弧沉積製程之鉻靶於通入氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下進行 Cr-O 鍍膜製程，會隨氧氣在鉻靶靶面毒化(poison effect)使得鉻靶與濺鍍情形類似而呈現弧點不穩定之情形，故本計畫成功利用混入氬氣(Ar) 及氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下進行 Cr-O 鍍膜製程。由電漿檢測分析結果顯示，Ar 在氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下持續促進鉻靶之激發反應以使鉻靶激發產生鉻原子與鉻離子以與氧氣( $\text{O}_2$ )產生電漿反應。鉻的電子密度於 Ar 在 1mTorr 壓力下為約  $4 \times 10^{16}/\text{m}^3$ 。隨著氧氣分壓增加，鉻及氧的電子密度增加約為  $10^{18}/\text{m}^3$ ，而顯示在通入氬氣(Ar)及氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下，此電子密度增加趨勢與光激發光譜所得結果相似呈增加趨勢，證實本計畫研究改善 Cr-O 鍍膜製程可採用混入約 1mTorr 之 Ar 氬氣，藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成 Cr-O 鍍膜製程電漿反應，並獲致緻密之 Rhombohedral  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  與 Tetragonal  $\text{CrO}_2$  多相之結構。
3. 利用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下進行電漿光譜量測光譜結果，在 Cr/Ar 的狀態下，可發現利用陰極電弧方式使用鉻靶在通入氬氣(Ar)環境氣氛下有鉻的原子態(Cr)與離子態( $\text{Cr}^{2+}$ )從靶中被激發出來，顯示此陰極電弧沉積技術可有效激發產生原子態及離子化金屬。而在  $\text{CrO}_x$  量測結果，也有  $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^+$ 、 $\text{O}^+$ 等離子的出現，且同時也有原子態出現，此鉻金屬離子態與氧原子以激發(excitation),離子化(ionization)及價電子轉換碰撞方式(charge transfer collisions between Cr ions and neutral nitrogen molecules) 之電漿化學反應形成鍍膜。
4. 本計畫建立改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沉積硬質鍍膜電漿反應機制，改變氧分壓壓力為 20mtorr 狀態下，由電漿光譜得知氧元素之離子態與原子態可獲得最多的狀態。同時，藉由磁過濾電流改變磁過濾磁場，磁過濾電流愈大時磁過濾磁場強度增加，在過濾器磁控電流 4 安培之氧原子態達到最大，而過濾器磁控電流 4 安培之氧離子態驟升，在過濾器磁控電流 5 安培之氧離子態達到最大。顯見過濾磁控方式有效導引鉻原子及離子態激發氧之原子及離子態，藉由過濾式磁控輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成改良式低微粒陰極電弧源  $\text{CrO}_x$  鍍膜製程電漿反應。
5. 以無過濾式陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜是可行的且具有一定的沉積效果，但對表面平整度及鍍膜結構之表現則因具有微粒而差強人意。而在經由利用改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜，其薄膜之表面平整度及微粒缺陷有明顯大幅的改善，也相對改變了薄膜的結晶型態，薄膜呈緻密之晶體結構，但在沉積率的表現則因磁過濾而降低，整題而言利用過濾式陰極電弧沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜為針對高品質之沉積方式，且適合高表面平整度要求之精密元件與工具狀況下使用。

#### 五、自評與後續研究：

本計畫成功利用混入氬氣(Ar) 及氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下進行 Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程，通入少量氬氣惰性氣體可以幫助陰極電弧鉻靶之激發，以及在沉積  $\text{CrO}_x$  薄膜時對真空腔體、靶材、引弧棒等有相當的助益，減少毒化現象，由電漿檢測分析結果顯示，Ar 在氧氣( $\text{O}_2$ )環境氣氛下持續促進鉻靶之激發反應以使鉻靶激發產生鉻原子與鉻離子以與氧氣( $\text{O}_2$ )產生電漿反應，使

Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程電漿反應完整，確實分析出沉積薄膜之環境及影響因素，以利其他子計畫之研究，並互相配合得到最高之經濟效益及發展成果。

本計畫第二年之研究延續子計畫(三)「低微粒陰極電弧源機構之改良設計與製作」第一年研發成果完成之陰極電弧蒸鍍源輔助機構。計畫重點利用磁控過濾弧源可提供高離化率之陰極電弧源以鉻金屬靶產生之高能量金屬電漿與氧氣產生裂解反應沉積氧化鉻薄膜。本計畫探討不同氧氣氣體分壓下之電漿物種分佈、電子與離子能量分佈、及分析所製備之氧化鉻鍍膜結構性質，電漿參數因改良式陰極電弧源之磁場與電場參數變化而產生氧化鉻薄膜特性之改變研究，進一步提供緻密高品質結構鍍膜之陰極電弧源沈積電漿反應機制。

本計畫成果已完成投稿國際期刊如下：

- Yin-Yu Chang, Shun-Jan Yang, Yu-Hsien Liu, Da-Yung Wang, “ Plasma properties of CrO<sub>x</sub> Films Synthesized by a Cathodic Arc Evaporation Process”, Thin Solid Films, accepted on April 24, 2007, in press.

同時，並參加國際研討會 Thin Films 2006，發表相關論文一篇：

- Yin-Yu Chang, Yu-Hsien Liu, Shun-Jan Yang, Da-Yung Wang, “ Plasma properties of CrO<sub>x</sub> Films Synthesized by a Cathodic Arc Evaporation Process”, Thin Films 2006, Singapore, December 11-15, 2006.

藉由本計畫之成果，已經在本校建立全國極少數具備陰極電弧沈積系統之設計與製造能力，同時建立規模鍍膜製程電漿分析能量。後續可利用此系統所建立之軟硬體提供後續針對陰極電弧沈積及其他各式電漿製程執行電漿分析，作為電漿製程與鍍膜設計之基礎。

參考資料：

1. C.L. Chang, D.Y. Wang, “Characterization of Surface Enhancement of Carbon Ion Implanted TiN Coatings by Metal Vapor Vacuum Arc Ion Implantation Process”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, on Aug 2001.
2. K.W. Weng, C.L. Chang, D.Y. Wang, ”Effect of ion energy on degradation of diamond-like carbon films exposed to high-energy bombardment from an ion implanter”, Diamond and Related Materials, V. 11, 2002, 1447-1453.
3. 汪大永, 張奇龍, (2002), 利用電漿診斷技術探討物理氣相沈積氮化鉻硬質薄膜之反應生成機構研究, NSC 91-2216-E-451-002.
4. R. L. Boxman, D.M. Sanders, P.J. Martin, J.M. Lafferty, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Noyes, New Jersey, 1995.
5. J. Bujak, J. Walkowicz, J. Kusinski, Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 150-157.

# 可供推廣之研發成果資料表

☐ 可申請專利

☒ 可技術移轉

日期：95 年 05 月 30 日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：氧化鉻薄膜沉積之電漿分析研究 計畫主持人：汪大永 計畫編號：NSC 94-2745-E-451-007-URD 學門領域：金屬及陶瓷材料工程 E8
<b>技術/創作名稱</b>	氧化鉻薄膜沉積之電漿分析技術
<b>發明人/創作人</b>	汪大永
<b>技術說明</b>	<p>中文：</p> <p>陰極電弧沈積製程中利用電漿檢測技術於氧化鉻鍍膜製程中混入氬氣(Ar) 及氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下進行 Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程。由電漿檢測分析結果顯示，Ar 在氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下持續促進鉻靶之激發反應以使鉻靶激發產生鉻原子與鉻離子以與氧氣(O<sub>2</sub>)產生電漿反應。鉻的電子密度於 Ar 在 1mTorr 壓力下為約 <math>4 \times 10^{16}/\text{m}^3</math>。隨著氧氣分壓增加，鉻及氧的電子密度增加達約為 <math>10^{18}/\text{m}^3</math>，顯示在通入氬氣(Ar) 及氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下，此電子密度增加趨勢與光激發光譜所得結果相似呈增加趨勢，證實本計畫研究改善 Cr-O 鍍膜製程可採用混入約 1 mTorr 之 Ar 氬氣，藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成 Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程電漿反應，並獲致緻密之氧化鉻鍍膜之結構。</p> <p>建立改良式低微粒陰極電弧源陰極電弧沈積硬質鍍膜電漿反應機制。同時，藉由磁過濾電流改變磁過濾磁場，磁過濾電流愈大時磁過濾磁場強度增加，過濾磁控方式有效導引鉻原子及離子態激發氧之原子及離子態，藉由過濾式磁控輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成改良式低微粒陰極電弧源 CrO<sub>x</sub> 鍍膜製程電漿反應，並獲致高品質低微粒緻密結構之氧化鉻鍍膜。</p> <p>英文：</p>
<b>可利用之產業 及 可開發之產品</b>	精密機械、精密模具、積體電路封裝產業
<b>技術特點</b>	<p>陰極電弧沈積製程中利用電漿檢測技術於氧化鉻鍍膜製程中混入氬氣(Ar) 及氧氣(O<sub>2</sub>)環境氣氛下進行 Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程。藉由惰性氣體輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成 Cr-O<sub>x</sub> 鍍膜製程電漿反應，並獲致緻密之 氧化鉻鍍膜之結構。</p> <p>過濾式磁控輔助陰極電弧鉻靶之持續激發反應，有效完成改良式低微粒陰極電弧源 CrO<sub>x</sub> 鍍膜製程電漿反應，並獲致高品質低微粒緻</p>



	密結構之氧化鉻鍍膜。
推廣及運用的價值	利用電漿檢測提供製程精確控制鍍膜成分與結構

※ 1.每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。