

## 利用單靶濺鍍不同成分之鈮鈦合金薄膜及其特性之研究

王錫九<sup>1</sup>、李文德<sup>2\*</sup>、陳適範<sup>1</sup>、劉正威<sup>1</sup>、薄慧雲<sup>3</sup>、魏肇男<sup>3</sup>

<sup>1</sup>台北科技大學 材料及資源工程系

<sup>2</sup>黎明技術學院 電機工程系

<sup>3</sup>中山科學研究院 材料暨光電研究所

\*Email: leewd@mail.lit.edu.tw

### 摘要

本研究利用放置純鈮(Ti)金屬片於鈮(Ta)靶材上製備Ta<sub>0-x</sub>Ti<sub>x</sub>系列之薄膜。透過改變靶材上之金屬片數量來改變鈮-鈦(Ta-Ti)的濺鍍面積比，再以射頻磁控濺鍍法於矽基板上沉積Ta-Ti合金薄膜。實驗藉由X光繞射儀(XRD)、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、電子微探分析儀(EPMA)、原子力顯微鏡(AFM)及奈米壓痕量測系統(Nano-indenter)等多種儀器的分析比對，探討在氬氣流量、工作壓力、濺鍍時間等實驗參數固定的情況下，不同功率及不同Ta-Ti濺鍍面積比對Ta-Ti合金薄膜特性的影響。XRD的分析結果顯示，當實驗功率較高，且鈮含量比例也較高時，所製得的Ta-Ti合金薄膜為α-Ta相與β-Ti相混合而成的體心立方結構，但隨著鈮摻雜比例的上升，薄膜主成分由Ta轉為Ti時，會有非晶態寬廣繞射峰出現。由SEM的斷面形貌觀察發現，僅在實驗功率為150 W時，Ta-Ti合金薄膜才会有結晶微柱的形成，其餘則都為平坦且緻密的結構。此外，在使用AFM進行表面形貌的觀察中，當薄膜成分的鈮含量較高時，結晶性較佳，因而所生成的晶粒尺寸較大。但隨著鈮摻雜量的上升，會開始有晶粒細化的現象產生，導致薄膜表面粗糙度變得較為平坦且呈現緻密化的趨勢。最後，由奈米壓痕分析可得，Ta-Ti合金薄膜的硬度及楊氏係數主要是由鈮含量的多寡所主導，因此會隨著鈮含量的增加而減少。但其中Ta<sub>7</sub>Ti<sub>2</sub>系列的合金薄膜，相對Ta<sub>8</sub>Ti<sub>1</sub>系列而言，具有較大的殘留應力，故其硬度與楊氏係數均有優於其他樣品的表現，且最高可分別達到23 GPa及208 GPa。

**關鍵字：**射頻磁控濺鍍法、鈮鈦合金、奈米壓痕

### 1.前言

鈮薄膜因為具有良好的熱穩定性、導電性，以及極佳耐腐蝕性等優點，在微機電工業上備受矚目。以往的相關研究指出用濺鍍技術所沉積的鈮薄膜可概

分為三類，第一類為體心立方結構的alpha-鈮(α-Ta)，第二類為四方晶結構之beta-鈮(β-Ta)，第三類則是α-Ta及β-Ta的混合相[1]。

體心立方結構的α-Ta，因為具有低電阻率(15-60 Ω-cm)之特性，所以常被應用在半導體銅製程上，作為防止銅原子擴散至矽基板產生銅矽化合物的擴散阻絕層，或是作為微機電裝置中元件間的連結層。而擁有四方晶結構的β-Ta，因其具有高電阻率(150-210 Ω-cm)之特性，因而常作為薄膜電阻[2]。

近年來，由於相較鋼鐵或鋁合金等以往工業常用材料，鈮合金具有更為優異的高比強度、耐熱性，以及耐腐蝕性等特性，因此開始大量出現在航太、汽車、化學等工業的應用上，甚至連人體關節及牙體植入物等生醫材料上也常見到鈮合金的使用。除此之外，鈮也可被應用在功能性薄膜上，例如：擴散阻絕層、緩衝層、和中間層等。鈮的活性極大，抗腐蝕性卻極佳，這是由於鈮和氧的親和力相當強，可在極短時間內就與氧形成一個穩定且緻密的薄膜，進而可阻隔離子交換，保護底材金屬，使腐蝕速率得以降低，這個薄膜不僅在水相中具有優異的抗腐蝕性，在生物相容性上也有相當好的表現[3]。

在金屬薄膜中，有些不同成分合金系統可形成非晶相，非晶合金主要生成的條件包括具有大的負混和熱及較大的原子半徑差，而鈮和鈦之間不僅有非常小的原子半徑差(約 2.1%)，同時他們也有約 1 KJ/mol的正混和熱，因此Ta-Ti系統較傾向成為結晶相[4]。

由以往文獻可知，鈮和鈦合金化後會使得抗氧化性上升，且發現只有鈮含量較高時，其抗氧化性才会有顯著的上升。相關的研究發現[5]，在 800~1400°C間，氧可做為α-Ta的穩定劑，而α-Ta又可做為β-Ti的穩定劑，其中發現Ta的摻雜可減少Ti對氧的溶解度及擴散速率。所以Ta在α-Ti的溶解度會支配Ta-Ti合金膜的成分組成，而這個組成的最小氧化速率會隨著不同的溫度與氣氛而改變。

### 2.實驗方法

本實驗所使用的鈮靶材為商購靶材，規格為2英

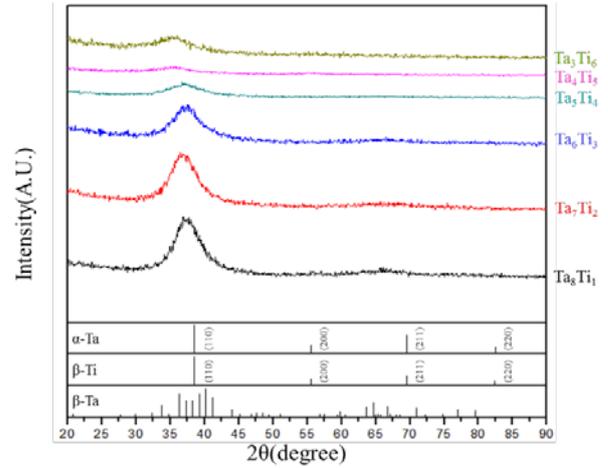


吋、純度4N，並在靶材磁力線密集區放置純度為4N8的鈦片。我們使用射頻磁控濺鍍，於(100)矽晶片上沉積Ta-Ti薄膜，濺鍍功率由50 W增加至150 W，並藉由放置不同數量的鈦片，改變鈮和鈦的濺鍍面積比，且以此比例做為 $Ta_{9-x}Ti_x$ 薄膜樣品的代號。本研究在開始製備薄膜時，先啟動濺鍍機預濺鍍5分鐘，實驗參數則設定為：背景壓力 $2 \times 10^{-5}$  torr、氬氣流量50 sccm、濺鍍時間20分鐘。當薄膜製備完成後，緊接著進行薄膜結構、薄膜表面形貌、薄膜機械性質的量測。其中，在本實驗沉積薄膜的結構分析方面，是使用低掠角入射模式的X光繞射分析儀(GIXRD, 型號Rigaku DMX-2200VK/PC); 而在薄膜斷面形貌的分析方面，則採用型號Hitachi FE-S4700的場發射掃描式電子顯微鏡; 此外，奈米壓痕儀用於薄膜硬度及楊氏模數的量測(型號Hysitron, TI-900, TriboIndenter); 原子力顯微鏡用於表面形貌及薄膜粗糙度的量測(Bruker, Dimension ICON)。

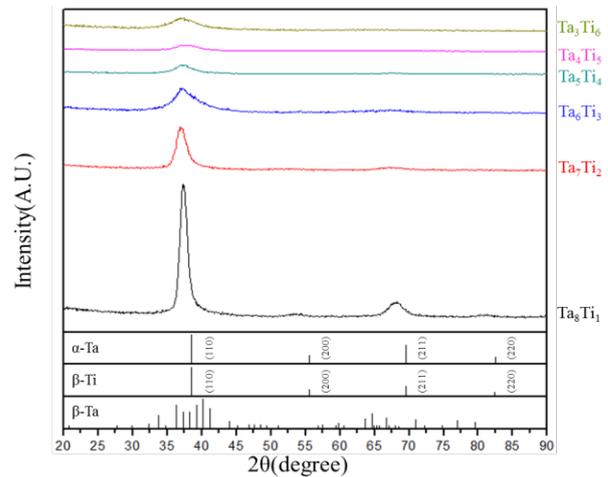
### 3.結果與討論

以下圖一、圖二、圖三所示，分別為不同濺鍍功率所製備的各組 $Ta_{9-x}Ti_x$ 合金薄膜的X光繞射圖譜。其中，由於本實驗採用低掠角入射模式的X光繞射分析儀進行薄膜結構分析，所以僅會在薄膜表面產生繞射，並不會有基板訊號產生。從這三個X光繞射圖譜的相互比較，我們可清楚看到，在圖一當濺鍍功率只有50 W的低瓦數時( $Ta_{9-x}Ti_x$ -50 W)，由於無法獲得充份的能量，原子難以順利在基板上進行擴散與晶粒成長，因此 $Ta_8Ti_1$ 、 $Ta_7Ti_2$ 這2組薄膜雖仍能觀察到主峰，但其半高寬明顯較大、結晶性差，而且隨著鈦摻雜量的增加，可觀察到主峰呈現出轉變為似非晶之寬廣繞射峰的趨勢。

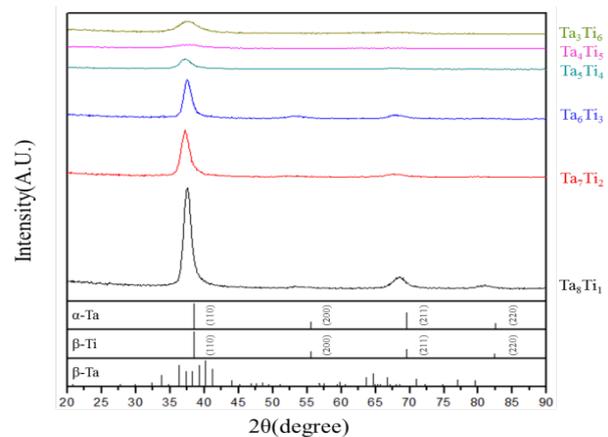
圖二和圖三分別為 $Ta_{9-x}Ti_x$ -100 W及150 W之合金薄膜的X光繞射圖譜。可發現此時由於濺鍍功率較高的因素，我們所製備的各組 $Ta_{9-x}Ti_x$ 合金薄膜的結晶性較好，尤其是在鈮含量較高的情形，如 $Ta_8Ti_1$ 、 $Ta_7Ti_2$ 這2組樣品，其主峰已有明顯的結晶峰，而結構則為體心立方的 $\alpha$ -Ta與 $\beta$ -Ti的混合相。其中，4個繞射峰都有一致往低角度偏移的趨勢，其原因為薄膜在濺鍍過程中所產生的殘留拉應力，造成薄膜晶格常數的變大所導致[6,7,8]。另與 $Ta_{9-x}Ti_x$ -50 W的樣品觀察結果相同，隨著鈦摻雜量的增加， $Ta_{9-x}Ti_x$ 於100及150 W沉積的樣品主峰半高寬，也有漸漸轉變為似非晶的寬廣繞射峰之現象，這是由於鈦原子的存在，阻礙了鈮原子的相變化，因而形成了Ta/Ti  $\beta$ -phase和Ta  $\alpha$ -phase混和物之似非晶相，而使繞射峰半高寬變大[9]。



圖一 沉積於50 W的不同成分之  $Ta_{9-x}Ti_x$  薄膜的 X光繞射圖



圖二 沉積於100 W的不同成分之  $Ta_{9-x}Ti_x$  薄膜的 X光繞射圖

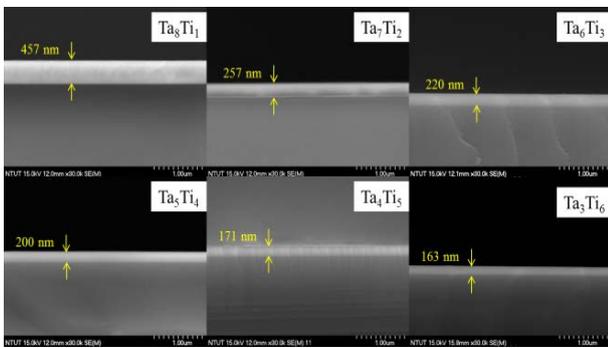


圖三 沉積於150 W的不同成分之  $Ta_{9-x}Ti_x$  薄膜的 X光繞射圖

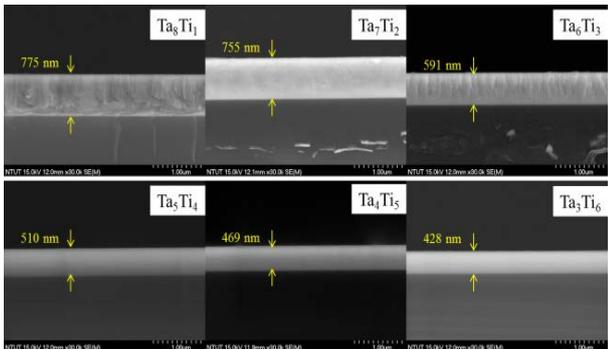


圖四為 $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W合金薄膜的橫截面圖。由此橫截面來看，在50W濺鍍功率下所製備的合金薄膜結晶性較差，因此在其斷面形貌上並未發現明顯的晶柱與析出顆粒，呈現較為平坦且緻密的外貌。

圖五則為 $Ta_{9-x}Ti_x$ -150W合金薄膜的橫截面圖。在150W的高濺鍍功率作用下，可從其斷面形貌上發現，當鈮含量較高時，其結晶性較佳，並有結晶微柱的形成，但隨著鈦含量的增加，則逐漸轉變為似非晶結構，而使得表面呈現出與 $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W相同的平坦且緻密的外貌。而在膜厚方面，由於較高的濺鍍功率，會使薄膜沉積的速度也跟著加快，因此 $Ta_{9-x}Ti_x$ -150W合金薄膜的厚度均大於 $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W；但另一方面，由於鈮的濺鍍速率比鈦來的快，因此即使在不同的濺鍍功率下，隨著鈦摻雜量的增加，均可發現樣品膜厚有漸漸減少的趨勢。



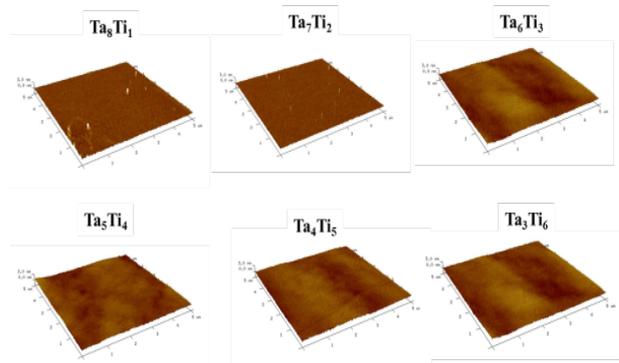
圖四  $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W合金薄膜的SEM橫截面圖。



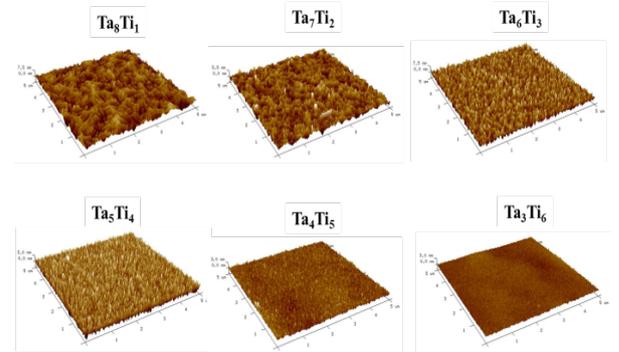
圖五  $Ta_{9-x}Ti_x$ -150W合金薄膜的SEM橫截面圖。

在本實驗中，我們利用原子力顯微鏡(AFM)的Tapping模式，對所製備的 $Ta_{9-x}Ti_x$ 合金薄膜進行表面形貌觀察與粗糙度量測，測量範圍為 $5\mu m \times 5\mu m$ 。其中，薄膜表面形貌如圖六及圖七所示。可看出在濺鍍功率50W時， $Ta_{9-x}Ti_x$ 合金薄膜因為結晶性較差的緣故，表面形貌均呈現較為平坦的外觀，且平均粗糙度(Ra)也很低，6組薄膜的表面平均粗糙度(Ra)約為0.265 nm。其中每一組薄膜之間的Ra在隨著鈦含量的增加以後，均只有些微上升，未呈現明顯變化。

而在濺鍍功率達到較高的150W情形下，當 $Ta_{9-x}Ti_x$ 薄膜的鈮含量較高時，其結晶性也較佳，因此在 $Ta_8Ti_1$ 、 $Ta_7Ti_2$ 這兩組樣品的表面，會有較大的晶粒生成，粗糙度也會更大。此外，我們也發現，隨著鈦摻雜的越多，薄膜結構的表面形貌如前所述，也有逐漸趨於平坦，以及更加緻密的趨勢出現。以上實驗結果，均顯示兩種結論：1.鈦的摻雜確實會產生晶粒細化的現象，而其最佳粗糙度可達 $Ra:0.219\text{ nm}$ ，2.由於原子或分子的沉積動能是決定原子遷移率和成核團簇形成的主要因素，因此在較高的濺鍍功率作用下，可得到較高的沉積能量，有助於原子遷移率和成核速率的提升，有利小尺寸晶粒的生成[10]。



圖六 沉積於50W之不同成分 $Ta_{9-x}Ti_x$ 薄膜表面粗糙圖

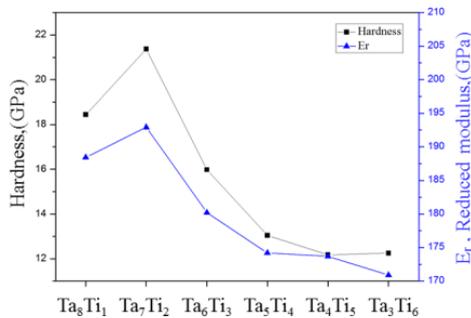


圖七 沉積於150W之不同成分 $Ta_{9-x}Ti_x$ 薄膜表面粗糙圖

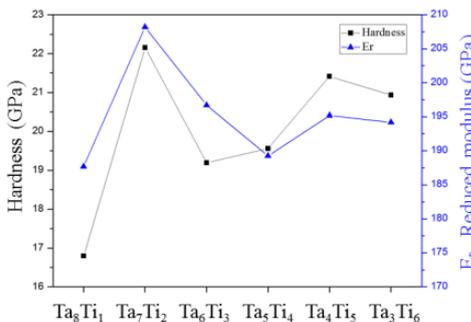
圖八、圖九分別為 $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W、 $Ta_{9-x}Ti_x$ -150W合金薄膜硬度與楊氏模數( $E_r$ )的奈米壓痕實驗結果。由於鈮的硬度及楊氏模數( $E_r$ )均大於鈦的緣故，因此當鈮鈦合金為似非晶結構時，其硬度將會受到鈮含量的多寡所支配[7]。因此，如圖四所示，當實驗的濺鍍功率較低(50W)， $Ta_{9-x}Ti_x$ -50W合金薄膜表現出似非晶結構性質時，其硬度隨著添加的鈦含量之增加，由 $Ta_8Ti_1$ 的18.43 GPa大幅下降到 $Ta_3Ti_6$ 的12.24 GPa，而楊氏模數則由 $Ta_8Ti_1$ 的188.43 GPa明顯下降到 $Ta_3Ti_6$ 的170.89 GPa，其中唯有在 $Ta_7Ti_2$ 合金薄膜出現反向上升的特殊情形，推測其原因應是 $Ta_7Ti_2$ 相對 $Ta_8Ti_1$ 而言，其XRD繞射主峰往低角度的偏移程度



較大，因此具有較大的殘留應力，並從而擁有較大的硬度與楊氏模數( $E_r$ ) [8]。另一方面，由圖五可知，當  $Ta_{9-x}Ti_x-150W$  合金薄膜的鈦含量較大時，因結晶性質較高的緣故，其薄膜硬度與楊氏模數並不隨鈦含量的多寡所支配。如圖九所示，我們可清楚看到，雖然  $Ta_7Ti_2$  的鈦含量較  $Ta_8Ti_1$  高，但其硬度和楊氏模數( $E_r$ )，卻均有上升的現象發生，硬度由  $Ta_8Ti_1$  的 16.80 GPa 上升到 22.15 GPa，而楊氏模數則由 187.68 GPa 上升到 208.19 GPa，但之後當鈦摻雜量繼續往上增加時，合金薄膜的硬度與楊氏模數( $E_r$ )隨之下降，直到  $Ta_4Ti_5$  時，合金薄膜結構從結晶相開始轉變為似非晶結構，使得原子堆積更為緊密，硬度與楊氏模數( $E_r$ )因而略微上升，但  $Ta_3Ti_6$  最後仍因鈦含量太高，又有略微下降。



圖八 不同成分  $Ta_{9-x}Ti_x$  薄膜於 50 W 時之奈米壓痕實驗結果



圖九 不同成分  $Ta_{9-x}Ti_x$  薄膜於 150 W 時之奈米壓痕實驗結果

#### 4. 結論

本實驗成功利用單靶射頻磁控濺鍍製備 Ta-Ti 合金薄膜，其中 XRD 的分析發現，在 100W 及 150W 的濺鍍功率下，當鈦摻雜量較少時，合金薄膜結構為  $\alpha$ -Ta 與  $\beta$ -Ti 的混合相，但隨著鈦摻雜量的增加，除結構會

有漸漸轉變成似非晶結構的現象外，薄膜厚度也會有明顯的減少趨勢，並在 SEM 的薄膜斷面觀察中，呈現平坦且緻密的形貌，也無柱狀晶與晶粒析出的情形發生。此外，在 AFM 的薄膜表面形貌觀察實驗，我們還發現，當鈦的摻雜量增加時，會有晶粒細化的現象產生，因而減少薄膜表面的粗糙度，例如  $Ta_3Ti_6$  即具有最佳的 Ra 值 (0.219 nm)。最後，依奈米壓痕的實驗結果顯示，無論所施加的濺鍍功率為何， $Ta_7Ti_2$  系列的薄膜硬度與楊氏模數( $E_r$ ) 均有優於其他樣品的表現，最高可分別達到 23 GPa 與 208 GPa。

#### 5. 誌謝

感謝國家中山科學研究院材料暨光電研究所提供的計畫編號：NCSIST-706-V302(105) W，特此感謝。

#### 6. 參考文獻

- [1] A. I. Mardare, A. S., A. Ludwig, A. Dirk Wieck, A. Hassel, "A combinatorial passivation study of Ta-Ti alloys," *Applied Surface Science*, vol. 51, 2009, pp. 1519-1527.
- [2] Y.M. Zhou, Z. Xie, Y.Z. Ma, F.J. Xia, S.L. Feng, "Growth and characterization of Ta/Ti bi-layer films on glass and Si(111) substrates by direct current magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 258, 2012, pp. 7314-7321.
- [3] Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda, S.L. Feng, "Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications," *Materials Science and Engineering*, vol. 398, 2005, pp. 28-36.
- [4] Y. Moteman, P. J. S. Buenconsejo, C. Craciunescu, A. Ludwig, "High-Temperature Shape Memory Effect in Ti-Ta Thin Films Sputter Deposited at Room Temperature," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, 2014, issue 3.
- [5] R. J. Hanrahan, D. P. Butt, "Oxidation Kinetics and Mechanisms of Ti-Ta Alloys," *Oxidation of Metals*, Vol. 47, 1997, pp. 317.
- [6] S. Kunj, K. Sreenivas, "Residual stress and defect content in magnetron sputtered ZnO films grown on unheated glass substrates," *Current Applied Physics*, vol. 16, 2012, pp. 748-756
- [7] D. Biswas, A. K. Sinha, S. Chakraborty, "Effects of oxygen partial pressure and annealing temperature on the residual stress of hafnium oxide thin-films on silicon using synchrotron-based grazing incidence X-ray diffraction," *Applied Surface Science*, vol. 384, 2016, pp. 376-379
- [8] H. Nazeer, M.D. Nguyen, G. Rijnders, L. Abelmanna, S. Sukas, "Residual stress and Young's modulus of pulsed laser deposited PZT thin films: Effect of thin film composition and crystal direction



- of Si cantilevers," *Microelectronic Engineering*, vol. 161, 2016, pp. 56-62
- [9] H. Yan, Y. Y. Tay, M. H. Liang, Z. Chen, C. M. Ng, J. S. Pan, H. Xu, C. Liu, and V. V. Silberschmidt, "Amorphous Metallic Thin Films as Copper Diffusion Barrier for Advanced Interconnect Applications," *Electronics Packaging Technology Conference, EPTC '09 11<sup>th</sup>*, 2009
- [10] X. Liu, G.J. Ma, G. Sun, Y.P. Duan, S.H. Liu, "The influence of Ti doping on the mechanical properties of TaN film," *Surface & Coatings Technology*, vol. 212, 2012, pp. 128-133
- [11] H.S. Chou, J.C. Huang, L.W. Chang, "Mechanical properties of ZrCuTi thin film metallic glass with high content of immiscible tantalum," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, 2010, pp. 587-590
- [12] M. Bai, K. Kato, N. Umehara, Y. Miyake, S.L. Feng, "Nanoindentation and FEM study of the effect of internal stress on micromechanical property of thin CN films," *Thin Solid Films*, vol. 377-378, 2000, pp. 138-147

but with the increasing amount of titanium dopant in film. The composition will be changed from the Ta-base to Ti-base, and appear an amorphous diffraction hump. The SEM images of cross-section show that crystalline micro-pillars are found at sputtering power of 150 W, and others are flat and dense morphologies. For surface morphologies by AFM, the composition of thin film in higher tantalum contents had larger grains, but with the increase in the amount of titanium-doped would produce grain refinement, and lower the surface roughness of the thin film. According to the results of nano-indentation show that the hardness and Young's modulus of Ta-Ti alloy thin films are dominated by the amount of the tantalum content. With the increasing in the titanium content, both of hardness and Young's modulus become lower. The series of Ta<sub>7</sub>Ti<sub>2</sub> have the highest hardness and Young's modulus which are 23 GPa and 208 GPa.

Keywords : RF magnetron sputtering, Ta-Ti alloy, Nano-indenter

## Various Ratio of Ta-Ti Alloy Thin Films by RF Magnetron Sputtering Process and Single Target

S.J. Wang<sup>1</sup>, W.D. Lee<sup>2\*</sup>, S.F. Chen<sup>1</sup>, J.W. Liu<sup>1</sup>, H.Y. Bo<sup>3</sup>, J.N. Wei<sup>3</sup>

1. Institute of Materials Science and Engineering, National Taipei University of Technology.

2. Department of Electrical Engineering, Lee-Ming Institute of Technology.

3. Materials and Electro-Optics Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology.

\*Email: [leewd@mail.lit.edu.tw](mailto:leewd@mail.lit.edu.tw)

### Abstract

The study fabricates series thin films of Ta<sub>9-x</sub>Ti<sub>x</sub> series of films by RF magnetron sputtering by changing the number of titanium metal sheets on the tantalum target to vary the sputtering area ratio between tantalum and titanium. The experiments is under a condition of fixed flow rate of argon, work pressure, and sputtering time to explore the influence of characteristics of Ta-Ti alloy thin film with the different sputtering power and different sputtering area ratio between tantalum and titanium. The XRD results show the structure of Ta-Ti alloy thin film is composed of the  $\alpha$ -Ta and  $\beta$ -Ti phase at higher sputtering time and higher tantalum contents,

