

以電化學法剝除氮化鉻薄膜之研究

張政誌、揭由志、呂福興*

Stripping of CrN Thin Films by Electrochemical Methods

C. C. Chang, Y. C. Chieh, F.-H. Lu*

摘要

本研究主要是以電化學法剝除鍍著於矽晶片上之氮化鉻薄膜，探討實驗過程中薄膜厚度變化、電解液濃度與電流密度對薄膜剝除時間之影響。首先以陰極電弧電漿沈積 (Cathodic Arc Plasma Deposition) 法，於矽晶片上鍍著氮化鉻薄膜，使用恆電位儀之定電流模式剝除氮化鉻薄膜，並以場發射掃描式電子顯微鏡觀察氮化鉻膜厚的變化情形。實驗過程中，KOH 電解液由無色透明轉為淡黃色，而氮化鉻膜厚度隨著電流密度及時間的增加而逐漸變小。完全剝除單位體積的氮化鉻薄膜所需之時間與電流密度成反比，而 KOH 電解液濃度則與剝除所需時間無明顯之關係。最後以數學模式分析在不同電流密度與 KOH 濃度下，剝除厚度及剝除時間之關係。

關鍵詞：氮化鉻；薄膜；電化學；剝除。

ABSTRACT

In this study the chromium nitride (CrN) films deposited on (100) silicon wafer by using cathodic arc plasma technique were stripped in alkaline electrolyte via electrochemical method. Various current densities and electrolyte concentrations were used to investigate the influence on stripping time and changes of the film thickness. The changes of the films thickness during stripping process were investigated by field-emission scanning microscopy. The thickness of the remained films decreased as the current density increased. Times required to complete remove the nitride films were inverse proportional to the current density, but irrespective of the concentration of electrolyte. The relationship between the thickness and stripping time at various current densities and KOH concentrations was analyzed using a mathematical model.

Keywords : Chromium nitride; Thin film; Electrochemical; Stripping.

1. 前言

氮化鉻薄膜常應用於模具上，因此有相當多的文獻針對此類氮化物之鍍膜性質作研究^[1-3]，不過則較少有反向剝除鍍膜之研究。此外，真空鍍膜機長期鍍著陶瓷硬質薄膜後，腔體可能附著鍍著物而產生污染，為了維持鍍著品質，將附著於腔體之污染膜剝除亦成為重要課題。

陶瓷硬質薄膜剝除法常以化學法或電化學法為主，在化學法中常用的蝕刻液可分為酸性及鹼性溶液，例如HCl、HF、KOH、NaOH以及H₂O₂等^[4]，而pH > 10的鹼液可以剝除氮化鋁鈦，但卻難以剝除氮化鋯以及氮化鉻薄膜，而酸性溶液則可將其去除。在目前以電化學法剝除氮化鉻薄膜研究中皆將氮化鉻薄膜鍍著於鋼材上。其中文獻^[5-6]皆以鹼性溶液作為電解液，實驗結果皆可將鍍著於鋼材上之氮化鉻薄膜剝除，不過因氮化鉻薄膜鍍著於鋼材上，因此無法得知當氮化鉻薄膜完全被剝除時，電位與時間關係圖中電位之變化及薄膜完全剝除之時間，並且難以電子顯微鏡觀察薄膜厚度隨剝除時間之變化。因此，本研究將氮化鉻硬質薄膜鍍著於矽基材上，在鹼性水溶液之條件下，以電化學法定電流剝除氮化鉻薄膜，藉由當低阻抗之氮化鉻薄膜完全被

剝除時，使得高阻抗之矽晶片裸露，導致電位急速上升，進而得知薄膜完全剝除之最短時間，並可藉此探討剝除薄膜所需電量、剝除時間與薄膜剝除厚度之關係，以及剝除時間與薄膜損失重量之關係。

2. 實驗方法

2.1 氮化鉻薄膜之沈積

本實驗所使用的氮化鉻薄膜是以陰極電弧電漿沈積法(Cathodic Arc Plasma Deposition)，鍍著在p-type(100)矽基材(Toshiba Ceramics Co. Ltd.，厚度625 μm)上，鍍著條件為：工作壓力 8×10^{-3} torr、偏壓-150V、電流60A、工作溫度為200°C、氮分壓為1.5 Pa、鍍著時間為35 min。鍍著氮化鉻膜之矽晶片以X光繞射儀(MacScience MXP3)鑑定結晶結構，並以場發射掃描式電子顯微鏡 FESEM(JEOL 6700)觀察氮化鉻膜厚度。

2.2 電化學法剝除氮化鉻薄膜

本實驗所使用的電解槽為平行電極式電解槽，工作電極面積固定為1.13 cm²，陽極(試片)、陰極(Pt)的距離為11 cm，並以Hg/HgO作為參考電極，

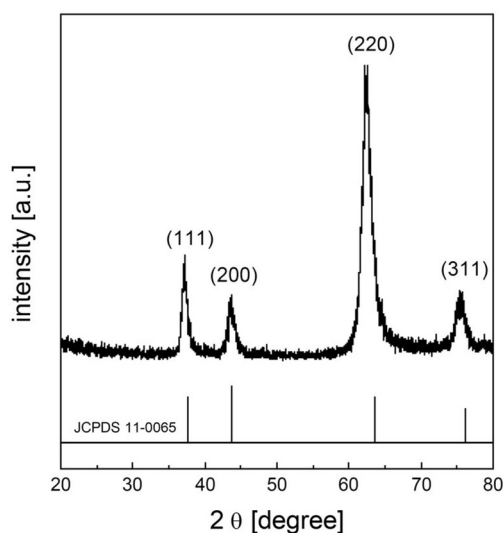


圖1 氮化鉻薄膜X光繞射圖譜。

Figure 1 XRD spectra of as-deposited CrN films.

使用濃度為0.01 ~ 1 M KOH溶液作為電解液，以定電流10 ~ 40 mA/cm²，進行在各個不同濃度KOH下，氮化鉻薄膜之陽極剝除。

2.3 薄膜厚度之觀察

經定電流剝除後之氮化鉻薄膜厚度，則是以場發射掃描式電子顯微鏡觀察其橫截面之結果進行估算。

3. 結果與討論

3.1 氮化鉻薄膜剝除過程

圖1為鍍氮化鉻膜矽晶片之X光繞射圖譜，經與JCPDS(卡號11-006)比對後得知所鍍著之氮化鉻膜並無氧化物或其他結構存在，此薄膜亦具有(220)之優選方向；而以場發射掃描式電子顯微鏡之結果所估算出之膜厚約為1.6 μm。

以0.01 ~ 1 M KOH、定電流10 ~ 40 mA/cm²剝除氮化鉻薄膜過程中，溶液皆由原本無色透明逐漸變為淡黃色。根據文獻指出^[7]，鉻在鹼性溶液且在高電位時會形成鉻酸根離子CrO₄²⁻，為了鑑定氮化鉻膜剝除後之黃色溶液是否亦含有CrO₄²⁻，以硝

酸銀滴定氮化鉻薄膜剝除後之溶液，若溶液中含有CrO₄²⁻，銀離子將與鉻酸根離子形成紅棕色鉻酸銀沈澱，反應式如下：



結果氮化鉻膜剝除後之溶液經硝酸銀滴定後明顯呈現紅棕色沈澱，並以標準鉻酸鉀(K₂CrO₄)之滴定結果做對照，證實氮化鉻膜經KOH溶液電化學剝除後於溶液中形成K₂CrO₄。

3.2 氮化鉻薄膜電位與時間關係圖探討

圖2為氮化鉻薄膜於1 M KOH溶液下，以定電流10 ~ 40 mA/cm²進行氮化鉻薄膜之剝除所得之電位與時間關係圖，圖中縱軸為電位，而橫軸為定電流時間亦為剝除時間，在初始階段時，電位呈現持平的狀態且電位相當低，而當定電流時間增加到達特定時間點時，電位在極短時間內急速上升，而最後則趨一定值，約為17 V。而在0.01 M KOH溶液中，如圖3所示，電位也於特定時間上升，但因為在低濃度KOH中，將薄膜完全剝除之所需時間較長，因此造成電位上升之曲線較為和緩。造成圖中

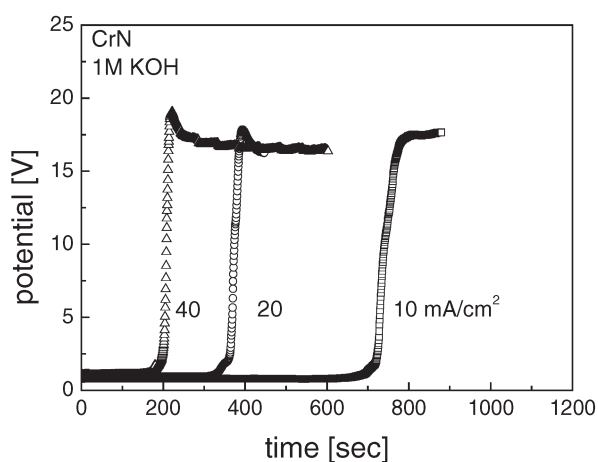


圖2 氮化鉻薄膜於濃度 1 M KOH溶液剝除時之電位與時間關係圖。

Figure 2 Potential-times curves for stripping CrN films in 1 M KOH solution.

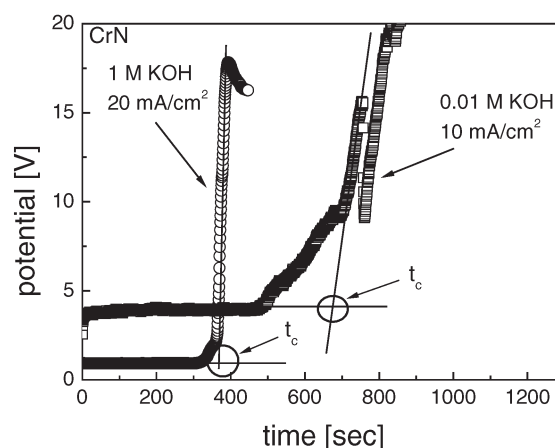


圖3 薄膜完全剝除之最短時間t_c。

Figure 3 Complete removal times t_c for CrN films obtained from potential-time curves.

電位急速上升之原因為，導電性之氮化鉻薄膜在特定時間已幾乎完全被溶解，使得半導體之矽晶片裸露，根據歐姆定律：

$$V = I \times R \quad (2)$$

當固定電流時，電阻與電位成正比關係，因半導體之矽晶片之阻抗較導電性之氮化鉻要高許多，因而造成電位上升。

3.3 薄膜完全剝除最短時間 t_c 及剝除損失重量之探討

由於KOH濃度高低其電位與時間關係圖中電位上升之趨勢不同，濃度低時電位上升趨勢則較為和緩，為了得知薄膜完全剝除之最短時間，因此將電位與時間關係圖中，電位上升段之切線與定電流初期電位尚未上升時之水平線作交點，如圖3所示，此點為薄膜完全剝除之最短時間 t_c 。將氮化鉻薄膜於KOH濃度0.01 ~ 1 M及定電流10 ~ 40 mA/cm²剝除所得之 t_c 與電流密度作圖，並以方程式

(3)將 t_c 對J作非線性回歸可得圖4，其中J為電流密度[mA/cm²]、Q為單位面積之電量[C/cm²]，方程式回歸後可得到一固定值Q，

$$t_c \times J = Q \quad (3)$$

此為單位面積之剝除薄膜所需電量值，氮化鉻薄膜約為(6.9±0.2) C/cm²，將值除上氮化鉻薄膜原始厚度後，可以得知剝除氮化鉻薄膜單位體積所需之電量，約為(4.3±0.1)×10⁴ C/cm³。

氮化鉻薄膜剝除所損失之重量可由下列二種方式估計，一為以氮化鉻薄膜理論密度乘上氮化鉻薄膜完全被剝除之體積，另可由法拉第定律得知：

$$m = (Q/nF) \times M.W. \quad (4)$$

式(4)中，m為氮化鉻薄膜被剝除之重量[g]、Q為電量[C]、n為反應過程中電子遷移總數、F為法拉第常數 [C/mol]、M.W.為被剝除物之分子量 [g/mol]。氮化鉻薄膜完全被剝除所損失之重量，以

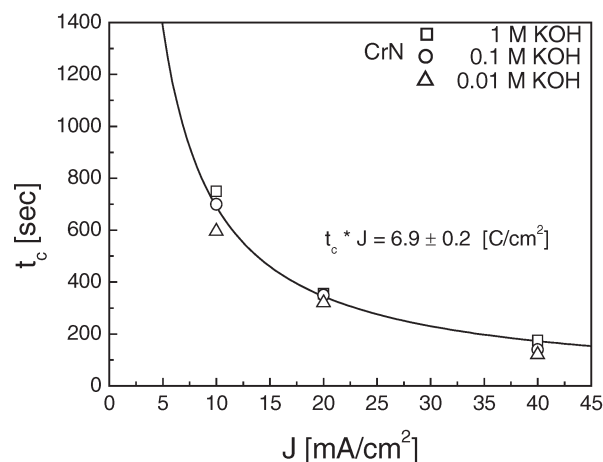


圖4 氮化鉻薄膜完全剝除最短時間 t_c 與電流密度之關係圖。圖中可求出剝除單位體積薄膜所需之電量。

Figure 4 Relationship between stripping time and current density for CrN films. Charge density required for stripping CrN films could be obtained from the relation.

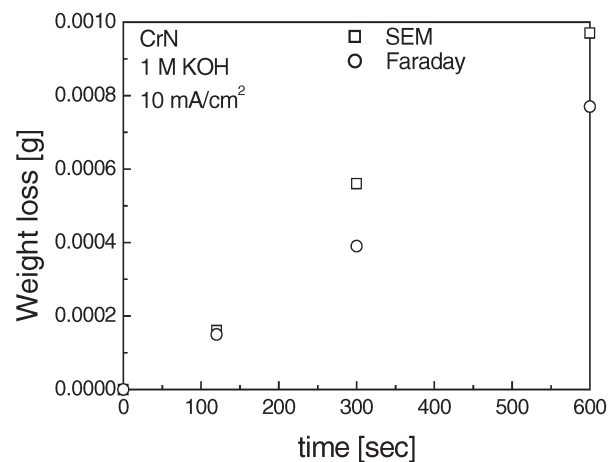


圖5 氮化鉻薄膜於1 M KOH在定電流10 mA/cm²下，剝除時間與剝除重量關係圖。

Figure 5 Weight loss of CrN films after stripping versus stripping time in 1 M KOH under 10 mA/cm² current density.

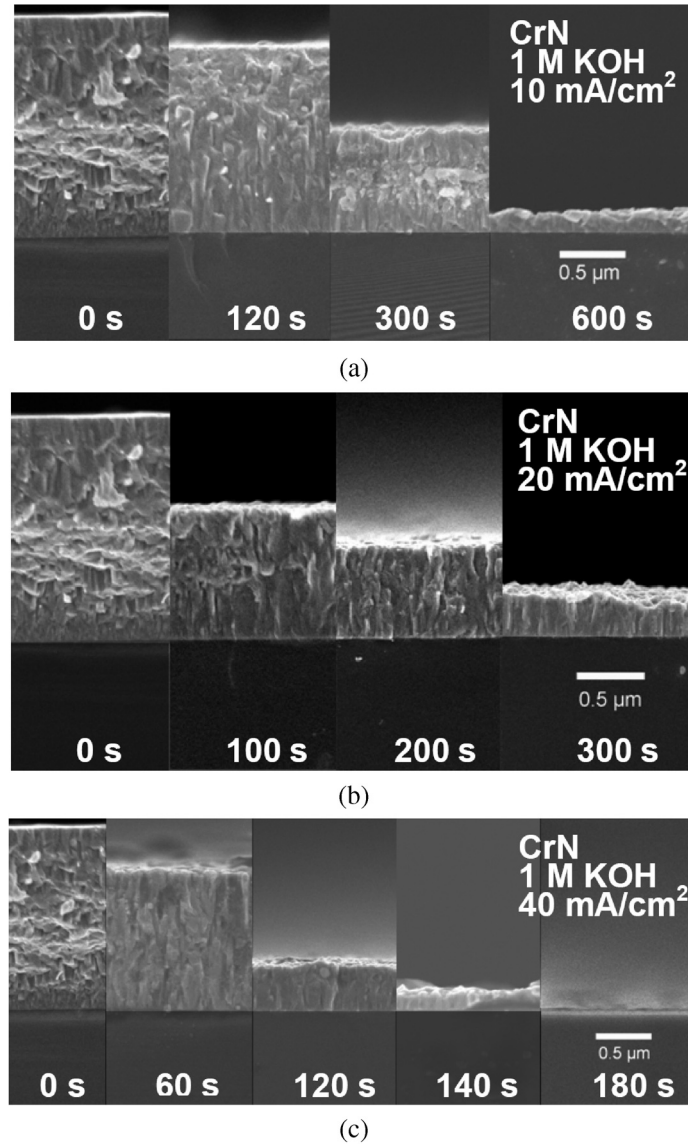


圖6 氮化鉻薄膜於 1 M KOH 溶液，膜厚隨剝除時間之變化。電流密度：(a) 10 mA/cm² (b) 20 mA/cm² (c) 40 mA/cm²。

Figure 6 The thickness of CrN films at various stripping time. Current density: (a) 10 mA/cm² (b) 20 mA/cm² (c) 40 mA/cm².

薄膜理論密度乘上薄膜完全被剝除之體積約為 1.46×10^{-3} g，另由式(4)中，亦可得氮化鉻薄膜被剝除之重量，約為 1.3×10^{-3} g。將氮化鉻薄膜經各個剝除時間之FESEM圖估算之殘餘厚度可得知理論損失重量，以及各個剝除時間所得之電量帶入法拉第定律(4)所得之損失重量作圖，可得圖5。圖中由法拉第

定律所得之損失重量幾乎皆小於由理論密度所得之損失重量，有文獻指出^[6]氮化鉻薄膜在鹼性條件進行電化學剝除時，會由表面微粒與氮化鉻膜之界面開始剝除，而使得微粒先脫落，故其主要原因可能為陰極電弧電漿法所沈積之氮化鉻薄膜表面所產生之微粒^[8]所造成，另外，亦可能是氮化鉻薄膜並非

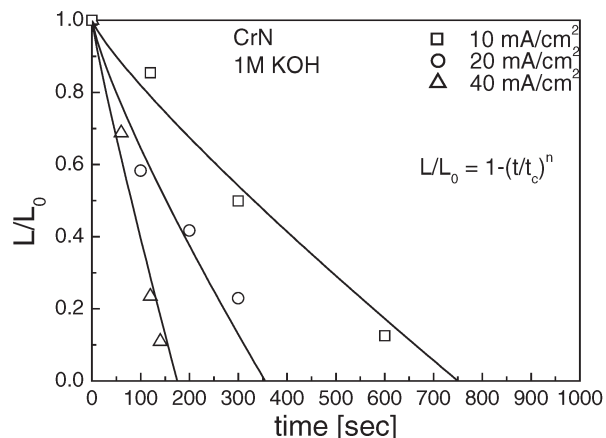


圖7 氮化鉻薄膜於1 M KOH溶液、不同電流密度之 L/L_0 與剝除時間關係圖。 L 為剝除所剩厚度、 L_0 為原始厚度。

Figure 7 Relationship between different current density and stripping time for CrN films in 1 M KOH. L is the remained thickness of CrN films after stripping; L_0 is original thickness of CrN films prior to stripping.

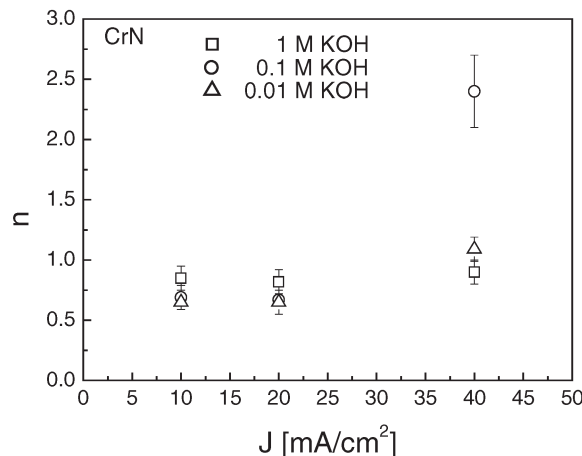


圖8 氮化鉻薄膜於不同濃度KOH溶液下， n 與電流密度 J 之關係圖， n 為以方程式(5)作回歸所得之值。

Figure 8 Relationship between n and current density for CrN films stripped in different concentration of KOH solution, n is evaluated from the fitting result by using equation (5).

完全緻密，導致其密度比理論密度低所致。

3.4 氮化鉻薄膜厚度變化及剝除厚度與剝除時間關係圖

圖6為氮化鉻薄膜於1 M KOH溶液、定電流10 ~ 40 mA/cm²下，氮化鉻薄膜厚度隨剝除時間之變化之場發射電子顯微鏡橫截面影像，氮化鉻原始膜厚約為1.6 μm，經電化學剝除，氮化鉻薄膜厚度隨剝除時間的增加逐漸減少，在大電流密度40 mA/cm²時，氮化鉻薄膜更可在約三分鐘內將薄膜完全剝除。剝除過程除先前所提之微粒機制，大抵上屬均勻腐蝕。將氮化鉻薄膜於KOH濃度0.01 ~ 1 M及定電流10 ~ 40 mA/cm²之各剝除條件下，殘餘膜厚與剝除時間作圖可得圖7，並以下列關係式作回歸：

$$L/L_0 = 1 - (t/t_0)^n \quad (5)$$

其中 L 為薄膜所剩厚度[μm]， L_0 為原始膜厚[μm]

， t 為剝除時間[sec]， t_0 為將薄膜完全剝除之最短時間 [sec]， n 為指數，當 $t = t_0$ 時， $L/L_0 = 0$ ，氮化鉻薄膜厚度完全去被剝除，因此可以此關係式作來描述薄膜之剝除行為。將氮化鉻薄膜各個剝除條件以關係式回歸可得 n 值，再將 n 值與電流密度作圖，可得到氮化鉻薄膜 n 值與電流密度 J 之關係圖，如圖8。氮化鉻薄膜於各個剝除條件下， n 值皆落在0.5 ~ 1之間，其中有一點則落在範圍外，可能為實驗之誤差，由此可推論氮化鉻在不同KOH濃度下、以不同電流密度剝除時，應當有相似之剝除機制或行為。

4. 結論

1. 本研究結果顯示，鍍著於矽晶片上之氮化鉻薄膜及鉻膜，可於0.01 ~ 1 M之KOH鹼性條件下，以電化學之方式完全剝除。
2. 在定電流的條件下，氮化鉻膜的完全剝除之最短時間可由電位-時間圖中，電位開始急劇上升所對應的時間來判斷。

3. 在KOH鹼性溶液下，電化學剝除單位體積之氮化鉻膜所需電量為 $(4.3 \pm 0.1) \times 10^4$ [C/cm³]。
4. 薄膜剝除損失重量可由薄膜理論密度乘上薄膜被剝除之體積求得，其值為 1.46×10^{-3} g，另外亦可由法拉第定律求得為 1.3×10^{-3} g，因氮化鉻表面之微粒之影響，因此造成法拉第定律求得薄膜損失重量較小。
5. 氮化鉻薄膜剝除厚度與時間之關係可以 $L/L_0 = 1 - (t/t_0)^n$ 之關係式描述，將氮化鉻膜厚度與時間之關係回歸後所得之指數n大致皆落在0.5 ~ 1之間，由指數n值大致可顯示出氮化鉻於所有剝除條件下應有類似之剝除機制或行為。

誌謝

感謝國科會計畫之經費補助(編號：NSC 93-2216-E-005-022)。另永源科技之協助鍍著CrN薄膜，亦在此一併致謝。

參考文獻

1. R. Aharonov, F. B. Coll, and P. R. Fontana, Surf. Coat. Technol., 61 (1993) pp. 223 ~ 226.

2. B. Navinsek and P. Panjan, Surf. Coat. Technol., 59 (1993) pp. 244 ~ 248.
3. H. Schulz and E. Bergmann, Surf. Coat. Technol., 50 (1991) pp. 53 ~ 56.
4. F. Hollstein, R. Wiedemann, and J. Scholz, Surf. Coat. Technol., 162 (2003) pp. 261 ~ 268.
5. A.B. Cristobal, A. Conde, J. Housden, T.J. Tate, R. Rodriguez, F. Montala, and J. de Damborenea, Thin Solid Films, 484 (2005) pp. 238 ~ 244.
6. Y. Sen, M. Urgan, Kazmanli, and A. F. Cakir, Surf. Coat. Technol., 113 (1999) pp. 31 ~ 35.
7. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (CEBELOR Brussels, USA, 1974) p.263.
8. M. H. Shiao, Z. C. Chang, and F. S. Shieu, J. Electrochem. Soc., 150 (5) (2003) pp. 320 ~ 324.

收到日期：2005年8月25日

修訂日期：2005年10月14日

接受日期：2005年10月25日

