



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201606\_30(2).0003

## 鈦氮化物薄膜之微結構與特性研究 A Study on the Coatings and Characteristics of Ti Metal Nitride

汪宙緯、謝昀阳、鍾震桂\*

Z. W. Wang、Y. Y. Hsieh、C. K. Chung\*

### 摘要

二元過渡金屬氮化物薄膜，如鈦(Ti)及氮化鈦(TiN)的良好性能已受到人們廣大關注，且 Ti / TiN 所形成的雙層複合膜被預期成為多功能材料，氮化鈦薄膜透過氣體流量比 氮氣/(氬氣+氮氣) = 10%，並使用直流式反應磁控濺鍍系統將雙層複合膜沉積在 Si wafer 和 SS316L 表面上，本研究透過 X 光繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡、四點探針、恆電位儀、電化學阻抗譜、薄膜厚度輪廓測量儀等方法研究了添加 Ti 輔助附著層對 Ti 氮化物膜的微觀結構、形貌、電學性能和電化學性能的影響，結果可知 Ti / TiN 雙層薄膜微結構比單一的 TiN 膜層更穩定，且當金屬膜為氮化物膜時，膜的電阻率增加，最後可以觀察到雙層膜表現出有較好的耐腐蝕性，其 SEM 形貌顯示更平滑，可知具有更密型態的雙層結構有利於耐腐蝕性提升。

關鍵詞：鈦；氮化鈦；氮化物；電阻率；耐腐蝕性。

### Abstract

The good properties of binary transition metal nitride films such as titanium nitride(TiN) have attracted attentions. The combination of bilayer Ti and TiN is expected to create a multi-functional material. The titanium nitride films with  $N_2/(Ar+N_2)$  gas flow ratios 10% is deposited the bi-layers structure by dc reactive magnetron co-sputtering on Si(100) substrates and SS316L. The effect of adding Ti adhesive layer on the microstructure, morphology, electrical properties, and electrochemical properties of the Ti nitride films are investigated by means of X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), four-probe method, potentiostatic, and electrochemical impedance spectroscopy, respectively. The microstructure of bilayer TiN films is more stable than single TiN films. The film's resistivity increases when metal film becomes nitride film. Then the bilayer exhibited the good corrosion resistance and the SEM image of the morphology showed smoother. Our studies suggested that the bilayer structure with the denser morphology is beneficial to corrosion resistance.

Keywords: Failure analysis; Lead acid battery; Corrosion.

收到日期：2017 年 8 月 29 日

修訂日期：2017 年 9 月 27 日

接受日期：2018 年 7 月 30 日

國立成功大學 機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, National Cheng Kung University

\*聯絡作者：ckchung@mail.ncku.edu.tw

## 1. 前言

IVB-VIB 族過渡金屬的雙氮化合物，例如：氮化鈦，表現出極佳的機械性質、化學惰性，以及良好的導電性，因此被廣泛應用於工業方面，包含：工具的保護性表面包附<sup>[1, 2]</sup>、積體電路中的薄膜電阻<sup>[3]</sup>、金屬覆蓋層之間的擴散阻隔層<sup>[4]</sup>，以及醫療植入物的生物可相容保護性表面包附<sup>[5]</sup>。然而，雙氮化合物的種種性質仍不足以應用在所有領域，為了增強過渡金屬氮化物的各方面的性質，多種方法被用於此目的，例如：添加碳於氮化鈦基質中以形成碳氮化鈦<sup>[6]</sup>，或是添加其他元素如鋁<sup>[7]</sup>、矽<sup>[8]</sup>、鉻、鎳<sup>[9]</sup>等。近年來，有更多研究致力於增加鈦/鋁<sup>[10]</sup>及氮化鈦/矽化鈦<sup>[10]</sup>多層膜的薄膜附著性與增進薄膜性質。本研究使用了濺鍍系統以在矽(100)基板上製作出雙層氮化鈦薄膜，並使用 X 光繞射法、掃描式電子顯微鏡、四點探針法、恆電位法及電化學阻抗譜法，分析附加貼附層對於的鈦/氮化鈦雙層膜之微結構、表面形貌、電性、電化學表現方面的影響。

## 2. 背景說明與實驗方法

本研究以鈦靶與氮氣/(氮氣+氬氣)氣體流量比 10%之參數，將氮化鈦以反應磁控濺鍍法沈積於矽晶圓及 SS316L 基材上鈦靶純度為 99.99%。氮氣與氬氣之純度皆為 99.999%。沈積前的 SS316L 基材拋光至鏡面表面後，再以丙酮、乙醇及去離子水超音波清潔後備用。基材在沈積過程中並未受到冷卻或是來自外部的加熱。濺鍍過程使用輸

入功率為 50W 之直流電源。靶材濺鍍前，以在氬氣中與基材間隔著遮罩板預濺鍍 10 分鐘作為靶材清潔步驟。並且，在製備雙層膜時，需先花 10 分鐘鍍上一貼附層後，才可濺鍍氮化物層。濺鍍腔體中的基本壓力設為  $8 \times 10^{-4}$  帕，濺鍍沈積過程中的工作壓力設為 0.28 帕。本研究使用 X 光繞射儀檢測薄膜的晶體結構，使用掃描式電子顯微鏡分析薄膜表面結構，並分別使用四點探針與  $\alpha$ -step 輪廓計量測薄膜之片電阻與膜厚，薄膜之電化學表現則是使用恆電位儀及電化學阻抗儀進行分析。

## 3. 結果與討論

製程參數與沉積速率關係整理如 Table 1，在固定濺鍍時間的情況下，薄膜厚度都隨著通入氮氣而相較於金屬薄膜減少，這個現象是因為在較高氮氣比例的環境下，靶材會先與氮氣反應，並在表面形成陶瓷化合物(氮化物)，因為陶瓷化合物的硬度較大，導致電漿轟擊靶材的效率降低，也就是所謂的靶中毒的現象，此外，氮氣流量比例增加，也意味著工作氣體氬氣的比例下降，因為氬氣的游離率與濺鍍率都比氮氣要來的低，造成電漿的密度下降，導致薄膜的沉積速率降低，從 7.0nm/min 大幅下降至 3.1nm/min，整體而言，因為薄膜沉積時間固定，而薄膜沉積速率又隨著氮氣流量比增加而下降，因此，薄膜厚度也隨著氮氣流量比增加而減少，從表中可見膜厚從 419.9 nm 降至 184 nm。

XRD 檢測結果如圖 1 所示，其顯示在雙層

表 1 不同金屬氮化物薄膜之參數。

Table 1 Investigation of different metal nitride film parameters.

試片	氮氣 (%)	薄膜厚度 (nm)	沉積時間 (min)	沉積速率 (nm/min)
鈦	0	419.9	60	7.0
氮化鈦	10	277.0	60	4.6
鈦/氮化鈦	10	184.0	60	3.1

膜中，鈦的繞射峰表現於 38.3° 與 70.2° 處，而氮化鈦之繞射峰則表現於 36.7°、42.6° 與 61.8° 處。膜中有氮化鈦堆疊，SEM 結果如 F 圖 2 所示，其顯示雙層膜乃是由小晶粒堆疊形成，此現象表示表面缺陷的消失，因為其具有較少的孔洞、較光滑的表面與較緻密的膜層表面形貌。因為晶粒細化，鈦/氮化鈦的晶粒粒徑為最小，此現象暗示著貼附層在氮化物層沈積前的堆疊，可有效改善晶粒粒徑與表面粗糙度。

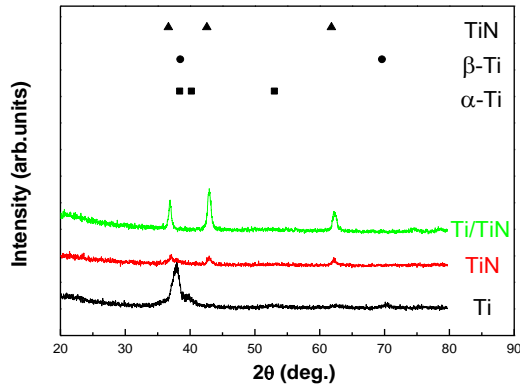


圖 1 鈦、氮化鈦、鈦/氮化鈦薄膜之 XRD 光譜。  
Figure 1 XRD spectra of Ti, TiN, Ti/ TiN films.

電性方面，鈦/氮化鈦雙層膜的最大片電阻為 205.3 Ω/sq。晶粒細化將導致晶界增加，使電子不易傳遞，進而使片電阻顯著上升。其電化學表現如圖 3 所示，鈦/氮化鈦膜具有最低的腐蝕電流密度，僅  $2.64 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，其表示鈦/氮化鈦薄膜之腐蝕速率較慢，但相較之下電化學腐蝕試

驗仍偏好使用 316L 不鏽鋼。

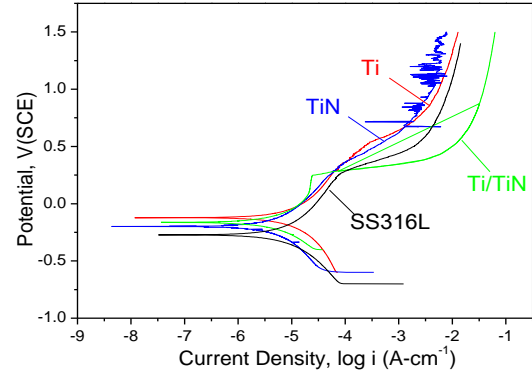


圖 3 鈦、氮化鈦、鈦/氮化鈦與 SS316L 不鏽鋼之動態電位極化曲線。  
Figure 3 The polarization curves of Ti, TiN, Ti/ TiN films deposition onto SSS316L substrate.

#### 4. 結論

當薄膜之微結構偏非結晶性並且晶粒較小，則其表面會較為平坦。相較於純金屬薄膜，氮化物薄膜具有較佳之抗腐蝕性，此乃因金屬薄膜通常具有柱狀晶體結構，使得電解液可經由缺陷穿透至薄膜內部，使得薄膜較不耐腐蝕。非結晶性化可使助消除晶界，減少電解液穿透至薄膜內部。金屬氮化物雙層堆疊結構可使表面晶粒粒徑縮小，並增加晶界數量而使電子不易傳遞，造成電阻值上升。金屬薄膜與氮化物薄膜組合成之雙層膜具有高腐蝕速率，因為其晶粒粒徑大幅下降而使晶界大量增加。但總體而言，雙層膜堆疊可形成相對平坦與緻密之表面，請可能具有較佳之抗腐蝕性。

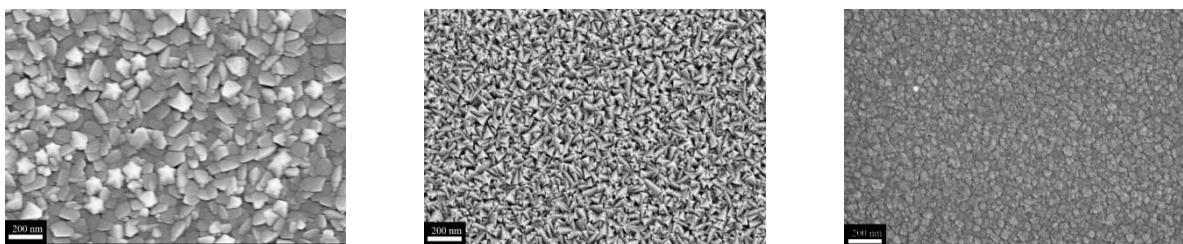


圖 2 (a)鈦(b)氮化鈦(c)鈦/氮化鈦的表面形貌 SEM 圖。  
Figure 2 SEM surface micrographs of (a) Ti (b) TiN (c) Ti/ TiN bi-layers.

## 致謝

本研究由科計部計畫 MOST105-2221-E-006-077 部分補助支持，特此誌謝。

## 參考文獻

- [1] "Tribology of Thin Coatings", K. Holmberg, H. Ronkainen, and A. Matthews, *Ceramics International*, 26 (2000) p.787.
- [2] "Microstructural and Electrical Characteristics of Reactively Sputtered Ta-N Thin Films", C. C. Chang, J. S. Jeng, and J. S. Chen, *Thin Solid Films*, 413 (2002) p.46.
- [3] "Integration of Ta-N Thin Film Resistors on Anodic Alumina MCM-D Substrate", D. P. Zhu, X. Q. Lin, and L. Luo, *Journal of Electronic Packaging*, 131 (2009)p.011006.
- [4] "Copper diffusion in TaN-based Thin Layers", J. Nazon, B. Fraisse, J. Sarradin, S. G. Fries, J. C. Tedenac, and N. Frety, *Applied Surface Science*, 254 (2008) p.5670.
- [5] "Anti-corrosion Characteristics of Nitride-coated AISI 316L Stainless Steel Coronary Stents", C. L. Liu, P. K. Chu, G. Q. Lin, and M. Qi, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) p.2802.
- [6] "Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review.", M. Geetha, D. Durgalakshmi, R. Asokamani, *Corrosion Science*, 2 (2010) p.40.
- [7] "Deposition, Properties and Performance Behaviour of Carbide and Carbonitride PVD Coatings", O. Knotek, F. Löffler, and G. Kramer, *Surface & Coatings Technology*, 61 (1993) p.320.
- [8] "Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti,Al)N: A Review", S. PalDey and S. C. Deevi, *Materials Science and Engineering: A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 342 (2003) p.58.
- [9] "Corrosion Properties and Contact Resistance of TiN, TiAlN and CrN Coatings in Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environments", L. Wang, D. O. Northwood, X. Nie, J. Housden, E. Spain, and A. Leyland, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) p.3814.
- [10] "Multilayer TiAlN Coatings with Composition Gradient", R. Manaila, A. Devenyi, D. Biro, L. David, P.B. Barna, and A. Kovacs, *Surface and Coatings Technology*, 151 (2002) p.21.
- [11] "Structures, Mechanical Properties and Thermal Stability of TiN/SiNx Multilayer Coatings Deposited by Magnetron Sputtering", T. Ana, M. Wen, L.L.Wang, C.Q. Hu, H.W. Tian, and W.T. Zheng, *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) p.515.