



國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

鋯鈦與鋯銅非晶質薄膜之濺鍍

製備與性質分析

Preparation and Characterization of Sputtered Zr-Ti and Zr-Cu
Thin Film Metallic Glasses

研究生：陳致榮 撰

指導教授：黃志青博士

中華民國九十六年六月

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校材料科學研究所碩士班

研究生陳致榮（學號：M943060012）所提論文

銦鈦與銦銅非晶質薄膜之濺鍍製備與性質分析
Preparation and Characterization of Sputtered Zr-Ti and
Zr-Cu Thin Film Metallic Glasses

經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

朱瑾

洪六文

黃若吉

指導教授

系主任/所長

黃若吉
洪克昌

致謝

經過了兩年的研究所，終於完成了這本論文，而這兩年來受到許多人的幫助才可以讓我的研究如此的順利，因此需要感謝的人也特別的多。首先當然要感謝我的父母親，因為你們的支持與鼓勵才可以讓我有動力以及無憂慮的去完成我的論文。再來當然就是要感謝我的指導教授黃志青老師，因為您的在課業與實驗的耐心教導以及待人處事方面的諄諄教誨使我受益匪淺。此外要謝謝沈博彥老師、朱瑾老師以及張六文老師對論文上所提出之建議，使我知道論文所需改進之部分，因此補之不足並且修改完善。而實驗上，如果沒有所上技術員陳貴香小姐與李秀月小姐的幫忙，我的實驗也不會如此之順利，在這也要特別感謝她們。

首先要謝謝義守大學的張量然學長、洪世昇學長以及張鈞富同學在實驗上的大力幫助，還有實驗室的杜興篤博士以及各個學長，英博、敬仁、育誠、志溢、子翔、友傑、炎輝以及海明。最後就要感謝在中山大學這兩年來陪伴我研究學習的同學，沈幫、甘幫、高幫、張幫的各位，以及我最好的夥伴鴻昇，大家一起的修課、一起的上山下海，度過了美好的兩年。以及要感謝有幫助過我而忘記感謝的人，謝謝大家。

目錄

目錄.....	I
表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
摘要.....	VIII
第一章 前言.....	1
1-1 簡介.....	1
1-2 鋁基非晶質合金.....	2
1-3 研究目的.....	2
第二章 理論背景.....	4
2-1 非晶質合金的發展.....	4
2-2 非晶質合金的種類.....	5
2-3 非晶質合金的製程.....	5
2-4 非晶質合金的特性.....	8
2-4-1 機械性質.....	8
2-4-2 化學性質.....	8
2-4-3 物理性質.....	9
2-5 真空濺射鍍膜層積原理.....	9
2-5-1 薄膜沉積.....	10
2-5-2 電漿的產生.....	10
2-5-3 輝光放電.....	11
2-5-4 濺射方法.....	12
2-5-5 影響附著力的因素.....	13
2-5-6 影響濺射率的因素.....	14

2-5-7 影響成分的因素.....	15
2-6 論文回顧.....	16
第三章 實驗步驟.....	21
3-1 實驗設備.....	21
3-1-1 濺鍍系統.....	21
3-1-2 真空熱處理系統.....	22
3-2 實驗分析儀器.....	22
3-2-1 雷射掃描共軛焦顯微鏡.....	22
3-2-2 XRD 繞射分析.....	23
3-2-3 DSC 熱分析.....	23
3-2-4 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析.....	24
3-2-5 F I B 雙束型聚焦離子束顯微鏡.....	24
3-2-6 TEM 穿透式電子顯微鏡與 SAD 擇域繞射分析.....	24
第四章 實驗結果.....	26
4-1 利用多層膜與共濺鍍製程形成 Zr-Ti 薄膜.....	27
4-1-1 DSC 熱分析.....	27
4-1-2 XRD 繞射分析.....	27
4-1-3 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析.....	30
4-1-4 TEM 穿透式電子顯微鏡.....	31
4-2 利用多層膜與共濺鍍製程形成 Zr-Cu 薄膜.....	32
4-2-1 DSC 熱分析.....	32
4-2-2 XRD 繞射分析.....	33
4-2-3 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析.....	34
4-2-4 TEM 穿透式電子顯微鏡.....	35
第五章 分析與討論.....	37
5-1 Zr-Ti 多層膜薄膜的分析與討論.....	37
5-2 Zr-Ti 共濺鍍薄膜的分析與討論.....	38
5-3 Zr-Cu 多層膜薄膜的分析與討論.....	39

5-4 Zr-Cu 共濺鍍薄膜的分析與討論.....	40
5-5 Zr-Ti 與 Zr-Cu 之比較與討論.....	41
第六章 結論.....	43
參考文獻.....	45
表.....	48
圖.....	61



表目錄

表 1-1	非晶質合金之特性.....	48
表 2-1	最初非晶質合金之系統分類表.....	49
表 2-2	濺射與蒸鍍的原理及特性比較.....	50
表 2-3	非晶質合金的特性表.....	51
表 2-4	薄膜的製備方法.....	52
表 2-5	二次電子與氣體分子之撞擊狀況.....	53
表 3-1	靶材材料之規格.....	54
表 3-2	基材材料之規格.....	55
表 4-1	Zr、Ti 和 Cu 之分子量、密度以及原子半徑.....	56
表 4-2	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之成分表.....	57
表 4-3	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之成分表.....	58
表 5-1	Zr-Cu 共濺鍍薄膜成分以及 d-spacing 之關係.....	59
表 5-2	Zr-Ti 與 Zr-Cu 半徑差比例以及混合熱.....	60
表 5-3	多層膜與共濺鍍分析表.....	61

圖目錄

圖1-1	Zr-Ti 二元相圖.....	62
圖1-2	Zr-Cu 二元相圖.....	62
圖2-1	非反應性 Zr-B 薄膜的結構圖表.....	63
圖2-2	結晶與非結晶之 X-ray 繞射圖.....	63
圖2-3	一般晶體與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形圖.....	64
圖2-4	薄膜形成過程.....	64
圖2-5	成膜的過程.....	65
圖2-6	鍍膜系統與輝光放電的關係.....	65
圖2-7	濺射系統的位能圖.....	66
圖2-8	交流電源電壓隨時間改變圖.....	66
圖2-9	電子在非均勻磁場的運動軌跡.....	67
圖2-10	薄膜與基板之間晶格常數匹配度的關係圖.....	67
圖2-11	不同入射離子在45 kV加速電壓下對Ag的濺射率.....	68
圖2-12	Ar 離子在400 V加速電壓下對各種元素的濺射率.....	68
圖2-13	濺射率隨離子入射角度的變化.....	69
圖2-14	濺射率與靶材溫度的關係.....	69
圖2-15	氣體壓力與基板溫度對沉積薄膜結構之影響.....	70
圖2-16	Zr ₅₄ -Cu ₄₆ 之晶質合金在不同溫度下之 XRD 圖形.....	70
圖3-1	實驗流程圖.....	71
圖3-2	矽基板清洗流程圖.....	72
圖3-3	濺射系統裝置圖.....	73
圖3-4	濺射系統裝置圖.....	73

圖3-5	真空熱處理系統裝置圖.....	74
圖3-6	雷射掃描共軛焦顯微鏡裝置圖.....	74
圖3-7	DSC 熱分析裝置圖.....	75
圖4-1	Zr、Ti、Cu 功率對濺射率之關係圖.....	76
圖4-2	純 Zr 薄膜之 XRD 結果.....	77
圖4-3	純 Ti 薄膜之 XRD 結果.....	77
圖4-4	純 Cu 薄膜之 XRD 結果.....	78
圖4-5	Zr- Ti 多層膜之 DSC 分析.....	79
圖4-6	Zr-Ti 多層膜之 XRD 結果.....	80
圖4-7	Zr ₅₀ Ti ₅₀ 多層膜之 XRD 結果.....	81
圖4-8	Zr ₅₀ Ti ₅₀ 多層膜於 450°C退火後之 XRD 結果.....	81
圖4-9	Zr ₇₅ Ti ₂₅ 多層膜於 450°C退火後之 XRD 結果.....	82
圖4-10	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果.....	83
圖4-11	Zr-Ti 固溶態成份比例與d-spacing 之關係.....	83
圖4-12	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果.....	84
圖4-13	Zr ₅₄ -Ti ₄₆ 共濺鍍薄膜於 600 °C與 700 °C退火後之 XRD 結果.....	84
圖4-14	Zr-Ti 多層膜橫截面之 SEM 圖.....	85
圖4-15	Zr-Ti 多層膜橫截面退火4小時之 SEM 圖.....	85
圖4-16	Zr-Ti 多層膜表面之 SEM 圖.....	86
圖4-17	Zr-Ti 多層膜表面於 450°C退火4小時之 SEM 圖.....	86
圖4-18	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 EDS 成分分析.....	87
圖4-19	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 SEM-BEI 圖.....	87
圖4-20	Zr-Ti 共濺鍍薄膜於 600 °C退火4小時之 SEM 圖.....	88
圖4-21	Zr-Ti 共濺鍍薄膜於 700 °C退火4小時之 SEM 圖.....	88
圖4-22	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 TEM 繞射圖.....	89
圖4-23	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 TEM 明視野影像.....	89
圖4-24	Zr-Cu 多層膜薄膜之 DSC 分析.....	90
圖4-25	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 DSC 分析.....	90

圖4-26	Zr-Cu 多層膜之 XRD 結果.....	91
圖4-27	Zr ₃₃ -Cu ₆₄ 多層膜於 350 °C退火後之 XRD 結果.....	91
圖4-28	Zr ₄₀ -Cu ₆₀ 多層膜於 350 °C退火後之 XRD 結果.....	92
圖4-29	Zr ₅₀ -Cu ₅₀ 多層膜於 350 °C退火後之 XRD 結果.....	92
圖4-30	Zr-Cu 5 nm/layer 多層膜之 XRD 結果.....	93
圖4-31	Zr-Cu 多層膜於 350 °C退火後之 XRD 結果.....	93
圖4-32	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 XRD 結果.....	94
圖4-33	Zr-Cu 共濺鍍薄膜於 300 °C或 350 °C退火後之 XRD 結果.....	94
圖4-34	Zr-Cu 多層膜橫截面之 SEM 圖.....	95
圖4-35	Zr-Cu 多層膜橫截面於 350 °C 退火5分鐘之 SEM 圖.....	95
圖4-36	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之TEM 繞射圖.....	96
圖4-37	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 SEM-BEI 圖.....	96
圖4-38	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 TEM 繞射圖.....	97
圖4-39	Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 TEM 明視野影像.....	97
圖5-1	Zr ₅₀ Ti ₅₀ 累積滾壓接合法之X光繞射圖.....	98
圖5-2	Zr ₇₅ Ti ₂₅ 累積滾壓接合法之X光繞射圖.....	98
圖5-3	Zr-Ti 多層膜之 XRD 繞射圖.....	99
圖5-4	Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果.....	99
圖5-5	熔液噴旋法之 Zr-Cu 非晶質合金之 DSC 分析.....	100
圖5-6	Zr-Cu 成份比例與d-spacing 之關係.....	101

摘要

本實驗中使用直流濺鍍法，利用濺鍍多層膜以及共濺鍍製程的不同，以不同之純金屬靶材濺鍍合成出不同成份之薄膜。由於鋇基非晶質合金具有耐腐蝕特性與良好之機械性質，且有較佳的熱穩定性與玻璃形成能力。加上已有人成功利用累積滾壓接合法 (ARB) 合成出 Zr-Ti 和 Zr-Cu 二元非晶質合金。所以本實驗選擇以 Zr-Ti 和 Zr-Cu 作為研究材料，因此我們在這要利用濺鍍系統濺鍍出 Zr-Ti 和 Zr-Cu 非晶質薄膜，並藉由各種不同之分析探討薄膜厚度與薄膜退火時間之間的關係，以及薄膜成份與玻璃形成能力之間的關係。由於多層膜製程必須經由真空熱處理來造成擴散以達成非晶質化，因此會牽涉到混合熱大小的問題，混合熱約為零之 Zr-Ti 多層膜，由於擴散現象較不明顯，較不易形成非晶質薄膜。而混合熱為負值之 Zr-Cu 多層膜，熱處理後較易形成非晶質薄膜。共濺鍍製程則是要控制基板之溫度，基板之溫度控制於靶材電壓高低以及濺鍍速率，溫度過高會使得薄膜結晶化。而 Zr-Ti 共濺鍍薄膜其混合熱約為零，易形成固溶態，因此不易形成非晶質薄膜。但是 Zr-Cu 共濺鍍薄膜其混合熱為負值並且半徑差比例大於12%，因此易形成非晶質薄膜。而 Zr-Ti 多層膜薄膜經過退火發現 XRD 繞射分析無明顯之變化，是由於混合熱趨近於零，擴散較不明顯現象。而 Zr-Cu 具負混合熱，經過退火進行擴散，經由 XRD 繞射分析可得到寬化之曲線。然而 Zr-Ti 和 Zr-Cu 之共濺鍍薄膜在一定的條件下，皆可得到 XRD 繞射之寬化曲線。其後再以 DSC、SEM 和 TEM 觀察薄膜的結構變化，以及成份之關係。

第一章 前言

1-1 簡介

隨著科技的進步，許多的半導體產業都以將產品變得更輕、更小為最後的目標。所以近年來各產業都將原本的微機電系統 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 轉變到薄膜 (thin film) 製程或是奈米 (nanometer) 製程，在材料的尺寸上也必須更輕、更小，因此金屬材料也必須朝著這目標邁進。

從60年代開始，非晶質金屬 (amorphous metals) 開始被廣泛的討論。非晶質金屬為非結晶狀態的金屬，在液態下急速冷卻，十分容易得到，因此引起科學研究人員的高度關注。由於非晶質金屬是在液態時急速冷卻，金屬中原子與原子間的排列方式與液體相似，缺乏長程有序 (long-range order) 的規則，而僅以短程有序 (short-range order) 的方式排列，這種跟液體排列方式相似的金屬，一般又稱為液態金屬 (liquid metals)、金屬玻璃 (metallic glass)，或玻璃化金屬 (amorphous metals) 等。其中之所以會被稱為玻璃，是因為玻璃的形成是在任何物質由液體冷卻為固體時，不發生長距離結晶之現象，大部分的金屬在冷卻的時候都會結晶，若結晶不出現，原子便會隨機排列成為非晶質金屬。非晶質金屬屬於均質 (homogenous) 材料，也具等向性 (isotropic)，不像結晶體有晶體和晶界的分別，因為具等向性，許多性質因此不會受方向影響，可顯現出特有的優異性能。例如非晶質金屬有較好的抗拉強度、楊氏係數、抗腐蝕性和鐵磁特性等，其它相關性質與應用範圍如表1-1 所示 [1]。

當製程從微機電系統轉變到薄膜或是奈米製程時，也就是要把材料的晶粒尺寸從微米等級細化至奈米等級，在材料小到奈米等級後，該微粒尺寸與光波的波長、傳導電子的德布羅依 (Louis de Broglie) 波長等物理特徵更小時，晶體週期性的邊界將被破壞，

使得材料在聲、光、電、熱、磁、強度、韌性、耐蝕性及低溫超塑性等方面會有新的表現 [2]。

1-2 鋁基非晶質合金

非晶質合金近年來開始被廣泛的討論，而最常被使用的就是鋁基非晶質合金，鋁基的優點是在於鋁基非晶質材料具有耐腐蝕、高強度、耐衝擊、耐磨耗性，在製程成份比較容易控制，不像一些蒸氣壓較高的金屬，因為金屬汽化，而造成成份上的誤差。熱性質方面，鋁基非晶質合金的過冷液相區間大，有比較大的溫度區間可以加工。而機械性質方面，鋁基較具延展性。而物理性質方面，鋁基具有高飽和磁化強度等良好軟磁特性，可提高效率並大幅降低鐵芯的生產工程。因為可創造出低成本、高性能、高附加價值及多樣化的新材料，使得工業應用上較為頻繁。

1-3 研究目的

本研究以直流濺射法 (DC sputtering) 沈積 Zr-Ti、Zr-Cu 合金。本研究由於 Zr-Ti、Zr-Cu 合金在熱力學上為兩種不同的合金類型。Zr-Ti 的混合熱趨近為零，而 Zr-Cu 的混合熱為負值，因此在非晶質行為上會有不同的差異。之後再以多層膜以及共濺鍍兩個製程方向加以研究。研究濺射過程中，成份變化及沈積速率之間的關係，以及正確地控制其薄膜的成份及厚度。多層膜製程方面最後會用不同的真空熱處理過程，探討退火溫度與時間對薄膜擴散的影響。本研究使我們對 Zr-Ti、Zr-Cu 非晶質薄膜在薄膜製備、非晶質行為的特性，有更詳細深入的了解。其二元相圖如圖1-1、1-2 所示。

另外本研究室先前曾經利用累積滾壓接合法 (ARB) 合成 Zr-Ti、Zr-Ni 及 Zr-Cu 二元非晶質合金，並且利用模擬來作為實驗數據之比較。之後可以探討累積滾壓接合法

(ARB)及直流濺射法 (DC sputtering)兩種不同製程方法所產生之非晶材料的差異性，以 Zr-Ti 及 Zr-Cu 系統為探討的對象，對其X光繞射分析圖形及微熱差分析儀 (differential scanning calorimetry, DSC)圖形加以觀察，分析比較。

第二章 理論背景

2-1 非晶質合金之發展

在1976年科學家們才將金屬玻璃改稱為非晶質合金，非晶質合金最早的起源是在1930年Kramer 等人 [3、4]，利用氣相沉積法 (vapor deposition)所得到。在1950年Brenner 等人 [5]，則是利用電解沉積法 (electrodeposition)得到 Ni-P 非晶質合金，並且用X光繞射儀(XRD)來分析非晶質合金 (amorphous)的結構。1960年 Klement 等人 [6]，利用撞擊激冷法 (splat quenching method)，成功的利用 10^6 - 10^{10} K/s的冷卻速率，快速凝固得到Au-25at%Si 非晶質合金，至此才證實只要快速冷卻速率夠快，得以抑制結晶時的成核 (nucleation)與成長 (growth)，即可由液態得到非晶質合金。1962年Bloch 等人 [7]，第一次將化合物 (U_6Fe)採用離子佈植法 (ion implantation)產生非晶質化。

1965 年 Mader 等人 [8]，利用真空蒸鍍法製作出 Co-Au 鐵磁性薄膜。1983 年 Schwarz 和 Johnson [9]，利用真空蒸鍍法製作 Au-La 多層薄膜，其合金理論是利用高負混合熱及大的原子半徑比，再經由 80°C 的退火 (annealing)，得到非晶質薄膜。1991 年 Brandstetter 等人 [10]，以 ZrB_2 作為靶材濺射 Zr-B 薄膜，實驗得到在增加濺射率後，可提升二次電子的轟擊數；在加熱基板溫度後，使基板表面的原子有較大的動能可以移動而造成粒徑變大；基板偏壓在小於 200 V 時，薄膜為結晶結構，將偏壓加到大於 600 V 以後，將會產生離子轟擊效應，使得薄膜原本的結晶結構轉變成非晶質結構，最後歸納出如圖 2-1 所示。2003 年 Hsieh 等人 [11]，成功的利用累積滾壓接合法 (accumulative roll bonding, ARB) 滾壓 Zr-Ti 薄板，經過滾壓過程，在 X 光繞射儀呈現出非晶質合金的寬化現象。

通常純金屬靶材在沉積後會形成多晶結構，而金屬化合物靶材沉積後可以得到非晶

質結構，而在經過熱處理後，為了能維持非晶質結構，此金屬化合物就必須有較高的再結晶溫度。而多種純金屬靶材沉積成多層膜金屬後，為了要使多層的多晶結構經由擴散成為非晶質結構，就必須在低於材料熔點二分之一或是三分之一的溫度下進行退火。原子在薄膜中擴散 (diffusion)最主要是藉由空位 (vacancies)機構來達成，因為薄膜具有高密度的空位和缺陷 (defects)，以及較低的擴散活化能 (activation energy)，所以擴散更加容易 [12]。

2-2 非晶質合金的種類

非晶質合金在1988年以前是以二元成份為主，其主要成分可以分為五類，如表2-1所示 [13]。第一類系統包含 ETM (或鐳系)元素、鋁元素和 LTM 元素三種成分，其中 ETM 元素為IVB族~VIB族之過渡性金屬元素，而LTM元素則為VIIB族~VIIIIB族之過渡性金屬元素；第二類系統(II)包含 LTM 元素、ETM 元素和非金屬元素三種成分；第三類系統包含 LTM (鐵)元素、鋁或鎳元素和非金屬元素三種成分；第四類系統包含鎂元素、鐳元素和 LTM 元素三種成分與包含 ETM (鋁元素或鈦元素)、鈹元素和 LTM 元素三種成分這兩種；第五類系統只有包含 LTM 元素和非金屬元素兩種成分。其非晶質合金系統需要高速的冷卻速率(10^6 - 10^{10} K/s)，但其尺寸只侷限在微米尺寸，無法實際應用。之後因為Inoue等人成功的藉由水淬火、銅模鑄造法、和高壓壓鑄法等不同的方式來合成塊狀非晶質合金 [14-17]。

2-3 非晶質合金的製程

非晶質合金的製程一般可分為以下幾種 [18]：

1. 真空濺射法 (Vacuum sputtering) [19] 及真空蒸鍍法 (vacuum evaporation) [20]:

真空濺射法及真空蒸鍍法其比較如表2-2 所示，具有最高的冷卻速率，可達 $10^{10} \sim 10^{12}$ K/s 以上。因此可用來製造非晶質合金薄膜。真空濺射法因使用電源不同，又可分為直流 (direct current, DC)濺射與射頻 (radio frequency, RF)濺射兩種。直流濺鍍通常只使用在導體材料上，而射頻濺射可廣泛應用在各種材料，最常應用於非導體材料。真空濺鍍法是利用在惰性氣體在真空中因兩極高壓電而電離形成正離子電漿狀態，而在電漿中的正離子或粒子團，大量的衝擊陰極靶材而產生濺鍍效應，因而在基板上形成薄膜。真空蒸鍍法是將固態材料利用加熱至高溫使其汽化至汽態，而這些被汽化的蒸氣會凝結於低溫的基板上形成薄膜。

2. 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD)及電解沉積法 (electrolytic deposition):

化學氣相沉積法為製造無機薄膜 (thin film)的一種常用方法，最為人所知的是在半導體製程中的應用。是利用熱能、電漿放電等形式的能源，使氣態物質在固體的熱表面上發生化學反應並在該表面上沈積，形成穩定的固態物質薄膜的過程。電解沉積法則是利用電極通過電流，電極與溶液間的經由氧化還原反應，使金屬附著於基板上，形成金屬薄膜。

3. 衝擊法 (Particle bombardment) :

衝擊法是利用在低溫環境下，以高速高能量電子(例如 N^+)或重離子來衝擊材料表面，以破壞材料表面之原子排列來得到非晶質狀態。利用此概念而發展出來的方法有：中子、離子衝擊照射法 (neutron and ion bombardment irradiation)、電子束放射法 (electron beam radiation)、離子佈植法 (ion implantation)、以及離子束混合法 (ion beam mixing)。

4. 固態反應法 (Solid state reaction) :

固態反應法是利用讓材料產生嚴重的塑性變形，使其具有較高的塑性變形能而將材

料之晶粒細化，當晶粒被細化至某一種程度之後，則可獲得非晶質合金。而方法可分為機械合金法 (mechanical alloying, MA)與累積滾壓接合法 (ARB)。累積滾壓接合法是將多種不同的純元素薄片堆疊至一定厚度加以壓延，再將其截成兩半堆疊在一起，再做壓延的動作，如此一直反覆下去。此方法不僅能夠累積無理論上限的應變，且能藉由熱機處理控制微結構，還有在室溫下即可進行之優點 [21]。然而這些方法都有其缺點，例如所需的荷重量大、昂貴的機具、產能相當的低、和生產出的材料之數量相當有限等限制，以致於無法應用於製作出大的塊狀非晶質材料 [22]。

5. 固態擴散法 (Solid state interdiffusion) :

固態擴散法是利用固態間的擴散原理，在二金屬之間形成非晶態的擴散層，此種方法時間消耗比較長，因此需要外加溫度進行退火，縮短擴散時間，擴散所形成之非晶質合金之厚度相當的薄，此方法是我們所要研究的方法。

6. 液態急冷法 (Liquid quenching method) :

液態急冷法為目前最廣泛應用的非晶質製程。液態急冷法包括濺擊急冷溶液法 (splat quenching method)、平面流鑄法 (planar flow casting process)、單雙滾筒連續急冷法 (roller quenching process)、噴覆成形法 (spray forming) [23-25]等，可用於製作出非晶質的粉末、薄片或薄帶等。

7. 傳統鑄造法 (Casting):

傳統鑄造法只需要將所選定的純元素放入一個真空或是通入保護氣體的加熱儀器中，反覆熔煉而使得各成分元素均勻的混合即可。此方法可輕易地得到塊狀的合金，且可得到所需要的形狀，但須付出的代價是要有較高的臨界冷卻速率，這一點也是以往無法以鑄造法形成非晶質合金之主因。這種非晶質合金所需要的臨界冷卻速率較低，所以可利用鑄造法將其非晶質化。但在使用時應注意是否真的處於含氧量很低的氣氛中，否則這些氧將會成為成核發生之處。

2-4 非晶質合金的特性

非晶質是指構成物質的原子在空間中是一種短程有序或無序的排列，整體為均質材料，具等向性，因此不像結晶體有晶體和晶界的分別，其物理性質與化學性質也不會受方向影響。在X光繞射之圖形中，非晶質結構組織僅在於 30° - 40° 低角度呈現寬化之繞射現象，此特徵明顯與具有許多的繞射峰之結晶材料不同，如圖2-2 所示 [26]。但由於不具有晶格結構，而顯現出特有的優異性能。如特殊的機械性質 (mechanical properties)、化學性質 (chemical properties)、物理性質 (physical properties)等等。其一些特性如表2-3 所示。

2-4-1 機械性質

非晶質合金由於原子間具有較強的鍵結，特別是金屬與類金屬型的非晶質合金，其原子鍵結比一般結晶來的強，而且非晶質合金中原子排列缺乏週期性，呈現短程有序或無序的排列，使得合金在受力時不易產生滑移，因此當施加一外力時，原子間將互相碰撞並相互牽制使得原子移動困難，所以非晶質合金不易變形且具有較高之應變強度。以上的因素使得非晶質合金會具有較高的強度、硬度、楊氏係數、彈性能、與破裂韌性等優良的機械性質 [27]。

2-4-2 化學性質

非晶質具有良好的耐蝕性質，一般經常會使用到合金為結晶材料，在晶界處或化學活性較強的地方，當腐蝕條件成立後，即會發生腐蝕現象；而非晶質合金中為液態結構因是均勻的單一相，無晶界、差排、二次顆粒等晶體缺陷，而增加了它的抗腐蝕性。以

鋁、鉻和不銹鋼等結晶材料為例，會因為缺陷的存在而不易形成均勻之鈍化保護層，所以腐蝕現象也會從缺陷處開始發生。若採用非晶質合金的話，由於非晶質合金無晶界的顧慮，不易產生化學反應，使得表面可以產生較厚且均勻的鈍態膜使防蝕能力更強，所以非晶質合金可成為耐腐蝕性極佳的材料 [28,29]，如圖2.3 所示。為一般不銹鋼與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形。

2-4-3 物理性質

非晶質材料也有優異的物理性質，尤其在磁性方面特別受到重視，而對於某些成分之非晶質合金而言，其具有較優越之磁特性，因為合金內相鄰原子間之交互作用與任意分布原子之磁異向性所產生之效果。導磁率是指當材料靠近磁場時可被磁化，而當材料離開磁場時其磁性消失之敏感性質，即使磁很弱仍可易於磁化，此項性質又可稱微軟磁性 (soft magnetic)。在日常生活中最常見的例子是變壓器鐵心材料，在以前是採用鐵或銅製成，但這些材料會造成大量的磁滯損失，要減少損失可朝兩方面著手：(1)增加材料的導磁率 (permeability)。(2)增加電阻。非晶質合金材料擁有比一般材料更高的導磁率與電阻，因此預期可成為更佳的鐵心材料，其中如 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)、Co-Cr-(Al,Ga)-(P,B,C)等，已經成功應用於變壓器的材料上，又因為可以減少磁滯損失，可以節省能源。

2-5 真空濺射鍍膜層積原理

非晶質合金具有許多獨特的特性，但是目前可做到的尺寸大多數還無法實際的應用，由於薄膜的機械均向性、結構均質性較佳，較少晶體缺陷，故無塊材的尺寸效應，可做出大面積的非晶質合金，並且薄膜的品質均勻度與成分容易得到控制，因此改以製成非晶質薄膜，希望可以擴大此類材料的用途 [30]。薄膜製備方法可分作物理方法和

化學方法兩大類。具體的製備方法可分類如表2-4 所示 [31]。濺鍍就是屬於物理方法的一種，是利用在真空狀態下氬氣被高壓電離形成高能量粒子(大多經由電場加速的正離子)衝撞固體表面，固體表面之原子與此高能量粒子交換動能而從表面彈出，在真空中形成電漿狀態，而在電漿中的離子或粒子團，因極性的不同而去撞擊金屬靶，產生金屬原子沉積在基板 (substrate)上形成薄膜。

2-5-1 薄膜沉積

薄膜形成過程，如圖2-4 所示，為材料原子或分子的形式在基材表面發生吸附 (adsorption)、化學反應 (chemical reaction)、表面遷徙 (surface migration)、成核 (nucleation)、及吸解 (desorption)等過程。在吸解過程中，原子團必須達到一定的大小後，才能持續不斷穩定成長。因此小原子團會傾向彼此聚合以形成較大的原子團，以調降整體能量。原子團的不斷成長會形成「核島」 (island)。核島之間的縫隙須要填補原子才能使核島彼此接合而形成整個連續的薄膜。而無法附著於基板的原子則會由基板表面脫離而成為自由原子。成膜的過程可分為長晶 (nucleation)、晶粒成長 (grain growth)、晶粒聚結 (coalescence)、縫道填補 (filling of channels)、沉積膜成長 (film growth)，如圖2-5 所示。此便稱為濺射沈積 (sputtering deposition)。

2-5-2 電漿的產生

濺射現象的發生起自於電漿 (plasma)的形成，電漿是一團帶電荷的氣體分子，其中的正電荷和負電荷總數約相等，整體呈電中性，其中所含的氣體具有高度的活性，並且會產生輝光放電 (glow discharge)的現象，之後會再詳細說明。電漿的電子通常會有兩種：(1)分子或原子解離後所產生的電子；(2)離子撞擊電擊所產生的二次電子。而直流電場所產生的電漿，其電子源主要以二次電子為主。電漿是藉由在兩個相對應的金屬電極

板 (electrodes)上施以電壓，在電極板所提供的電場下，電子將獲得足夠的能量，而與電極板間的氣體分子或原子產生碰撞，在某一特定的區域產生解離 (dissociation)、離子化 (ionization)、激發 (excitation)、電荷轉移 (charge transformation)、與再結合 (recombination)等反應，如表2-5 所示，而產生離子、原子、原子團 (radicals)，及更多的二次電子 (secondary electrons)，以維持電漿內各粒子間的濃度平衡。當電漿中二次電子撞擊氣體所產生的激發態 (excited state)，氣體原子將獲自二次電子的能量，以光的形式釋放出來的時候，便產生所謂的輝光放電 (glow discharge)，這個發光現象會從正常放電區間開始形成。

2-5-3 輝光放電

濺射系統中，高能離子的來源可能為陰極輝光放電 (cathode glow discharge)、電子迴旋共振放電 (electron cyclotron resonance, ECR)。其陰極輝光放電外觀上大致可分為以下四種區域，如圖2-6 所示 [32]。

1. 陰極輝光區 (Cathode glow)：

為入射正電荷離子及陰極所產生的正電荷離子被二次電子中和 (neutralization) 之區域。

2. 陰極暗區 (Cathode dark space, Crook's dark space)：

帶正電離子於陰極附近聚集並且形成電位差，此電位差即為電漿的電壓 V_p 與陰極電壓 V_c 兩者之電壓降，如圖2-7 所示 [32]。另一方面，由於陰極發射之電子未具備足夠之動能，且相對之正離子濃度太高，無法產生明確發光的離子化及在結晶反應，以致於呈現暗區之現象。

3. 負極輝光區 (Negative glow) :

自陰極加速之二次電子於此獲得足夠之能量去撞擊中性氣體分子，並且使其離子化或被激發而產生放電現象，因而形成最亮之區域，實驗之濺射過程，基板位置即放置在此區域。

4. 法拉第暗區 (Faraday dark space)及正極光柱區 (Positive column) :

為有兩電極間距足夠遠才會產生法拉第暗區及正極光柱區。一般濺射系統之電漿型態不存在此兩區域，大部分的電位降存在於陰極暗區，所以離子於此區域被加速而撞擊靶材，藉由動量轉換而濺射出靶材之原子或分子。另一方面，離子撞擊靶材所產生之二次電子亦經電場加速，當獲得足夠之能量，便與氣體原子或分子產生撞擊，於負極輝光區產生激烈之反應，包含離子化，激發等過程，進而放出極亮之輝光。

另外，在輝光放電系統中，若加入磁場，可使二次電子不僅受到電場作用，同時也受到磁場影響而成擺線運動，經有限範圍之跑道繞行，一方面將提高與氣體粒子發生碰撞之機率，亦可避免高能電子直接撞擊基材所造成鍍膜缺陷。二次電子經由多次解離碰撞作用後，其能量將消耗而由陽極所吸收。磁控是濺射之電子能量幾乎皆用於離子區之電離上，所以可進一步提高控制區域之氣體游離率與濺射效率。

2-5-4 濺射方法

濺射因其特徵的不同，可分為直流濺射 (DC sputtering)、射頻濺射 (RF sputtering)、磁控濺射 (magnetron sputtering)以及反應式濺射 (reactive sputtering)四種。

1. 直流濺射:

直流濺射也就是使用的電源為直流電源，其靶材固定為負極，基板固定為正極。直流濺射大多使用在導體材料的濺射，因為在濺射過程中，電漿中的氣體離子撞擊到負極

時會與負極上的電子中和，使濺射得以持續進行。因此直流濺射只能用在金屬導體上。但如果靶材為絕緣材料或半導體時，因為氣體離子無法中和，正離子因而聚集在靶材的表面，產生甚大的靜電場，並排斥正離子，因而濺射系統在數秒內即告中斷。

2. 射頻濺射：

射頻濺射可廣泛應用在各種材料，特別是應用於非導體材料。此時必須在靶加上射頻電源，也就是交流電源，如圖 2-8 所示。而濺射的氣體離子因為電極的電源是正弦波，電子得以中和才可持續進行。原因是正半波將吸引電極附近電漿中之電子，在負半波則吸引正離子，由於電子之遷移率 (mobility) 遠較正離子為大，如果射頻之頻率甚高，則靶電極上吸引之電子數目將遠較正離子為多，而呈負極偏壓，此多餘之電子即中和絕緣層之正電荷，以繼續正離子之撞擊。

3. 磁控濺射：

濺射系統中，濺射率 (sputtering yield) 都偏低，所以加上磁控槍 (magnetron gun)，可在靶材附近形成磁場，其原因是濺射系統在放電過程中，氣體分子之電離度太低，所以在陰極加上磁場，使電子能以螺旋方式前進增加其行徑距離，則可增加電子與氣體分子碰撞的機會，而提高氣體的電離度，如圖 2-9 所示 [32]，因而使濺射速率升高，由於磁場會把電子偏離基板，因此基板溫度不會升的太高，所以磁控濺射可鍍膜在一些較不高溫的基板，但對強磁性材料之靶材無效。

4. 反應式濺射：

反應式濺射不僅運用了物理氣相沉積 (PVD) 濺射的原理，更結合了化學氣相沉積 (CVD) 中使用電漿輔助反應氣體進行化學反應的優點，可在低溫下進行製程，增加了沉積薄膜時對靶材種類與反應氣體的選擇性 [33]。

2-5-5 影響附著力的因素

由於薄膜必需使用基板，而薄膜與基板之間的附著力就會影響到薄膜的各種性質。薄膜與基板因晶格常數的不同、晶格間距 (lattice misfit) 的不同導致基板與薄膜的介面產生內應力，如圖 2-10 所示，並且在一定溫度下退火 (annealing)，在釋放應力的同時產生差排 (dislocation) 而影響薄膜的臨界厚度 (critical film thickness)，而影響到薄膜成長的品質，可能造成薄膜產生裂痕或是薄膜內部缺陷。為了改善此問題，除了選擇適當的基板外，也可在基板與薄膜之間成長緩衝層，使晶格常數不會突然改變過大 [34]。

2-5-6 影響濺射率的因素

在濺射過程當中，每一個入射正離子撞擊靶材表面時，靶材所能濺射出的平均原子數目，稱為濺射率 (sputtering yield)。濺射率與入射氣體離子的入射角有關，也與金屬的種類、靶材表面的晶體結構也有關係。濺射率是描述濺射現象及決定濺射條件的重要參數，亦為控制鍍膜組成的重要依據。通常影響濺射率的因素為以下所述。

1. 入射離子的能量：

入射離子的能量大小對於物質的濺射率有很大的影響，在一定的範圍內能量越大，其濺射率也就越大。

2. 入射離子的種類：

入射離子通常都是使用無法反應的惰性氣體 Ne、Ar、Kr、Xe。經由高電壓形成電漿，隨著氣體的原子序增加，其半徑越大，濺射率就越大，如圖 2-11 所示。由於在氣體的濺射率以及經濟效益的考量下，所以實驗上最常用 Ar 來當作濺射氣體。

3. 靶材種類：

靶材會隨著元素外層 d 軌域的電子數增加，其濺射率將會提高，因此 Cu、Ag、Au

的濺射率明顯高於 Ti、Zr、Nb、Mo、W 等元素的濺射率，如圖 2.12 所示。

4. 離子入射角：

隨著靶材的法線與離子入射方向間的夾角 θ 的增加，如圖 2-13 所示，濺射率先會呈 $1/\cos\theta$ 的規律增加，但當入射角 θ 接近 80° 時，濺射率會急速的下降。因此實驗中通常把靶材的法線方向固定，才可固定濺射率。

5. 靶材溫度：

在濺射過程中，當溫度達到一定高度時，濺射率會發生急劇的上升。其可能是因為溫度上升後，物質中原子間的鍵結力變弱的原因，如圖 2-14 所示。

2-5-7 影響成分的因素

在濺射合金薄膜時，因為成份會影響薄膜的許多性質，因此控制薄膜成份成為一個很重要的問題。一般來說，常見的控制成份的方式不外乎下列幾種：

1. 單靶濺射 (Single-Target sputtering):

利用的合金靶濺射薄膜，當真空系統中的電漿達到平衡後，其電漿的成分會非常接近其靶材的成分，因此可以控制薄膜的成分。其缺點是製作一個合金靶材後，就無法再改變其薄膜成份。使用合金靶時，靶的成分與膜的成分實際上是會有差異，原因是在於，靶在高溫下會產生熱擴散使把表面的成分有所改變，而膜在高溫時，會產生再蒸發，所以成分會有所改變 [35]。

2. 多靶濺射 (Multi-Target sputtering):

以多個分開的獨立靶，使用不同的純元素靶，利用濺射率、基板的旋轉、擋板的遮蔽及濺射時間差異來控制成份。此方法可以濺射出具有濃度梯度的薄膜或是層狀之結

構。另外在濺射製程中有許多需要避免的污染源，如工作氣體、雜質、氧氣、碳及水氣等等，都可能在製程中進入薄膜中，而降低了薄膜的形狀記憶效應，尤其是金屬的濺射過程很容易因為氧氣的影響而產生氧化，因此我們在濺射時可以作一些動作來降低污染，例如濺射前抽至較高的真空度，以降低背景壓力 (base pressure)，利用 pre-sputtering 方式清理靶材表面所吸附的雜質等方法。

3. 背景壓力與濺射壓力：

為了減少薄膜的污染，我們在濺鍍之前必須使背景壓力降至 10^{-5} - 10^{-7} torr 以下，此外濺射時之工作壓力不能太低，因為電漿的濃度必須夠高以抱持輝光放電的進行，但如果工作壓力太高，會造成粒子平均自由徑太小，在粒子到達基材表面前，可能會產生很多的碰撞而失去能量，或捕捉其他氣體如氧氣、水氣等，使濺射效果及品質變差。

2-6 論文回顧

近年來，許多的研究都圍繞著鋁基、鈦基薄膜研究方向，而薄膜的厚度會隨著靶材的種類、電壓的大小、以及靶材與基板的工作距離等因素而影響。在1999年 Nieh 等人[36]，利用真空濺射法製作出Zr-Cu多層薄膜，在經過 310 °C/24hr 和 500 °C/1hr 的真空退火，形成部分非晶質 Zr_3Cu_4 薄膜。並且利用此薄膜製作拉伸試片，進行機械性質之測試。其結果發現，形成非晶質 Zr_3Cu_4 薄膜後，其形成的薄膜降伏強度及張力強度比其晶質薄膜好，其原因是非晶質薄膜會使薄膜的介面更緊密的結合。

在1990年 Busch 等人[37]，利用 Ti-Ni 雙成份合金靶，在450 V的工作壓力下，濺射薄膜於玻璃基板上，形成非晶質合金，其所鍍之薄膜在500°C低溫下退火，成功製作出記憶合金。發現在增加其相變化溫度後，可抑制 R-phase 晶粒的擴大，與減少氧化物的污染。

在2004年 Srinivasarao 等人 [38]，以真空濺射法分別鍍出 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、和 $1\ \mu\text{m}$ 之 Cu 薄膜於矽晶圓上，為了增加其界面間的附著力，會先在矽晶圓上鍍上一層鈦。其試片利用奈米壓痕儀 (nano indenter)作其硬度測試。發現薄膜厚度的增加不會影響其薄膜硬度，當壓痕的深度在大於薄膜一半厚度時，其基板之硬度會影響其薄膜之硬度。而薄膜在經過退火之後，由於增加了擴散率以及晶界的移動，使得晶粒變大，導致於硬度會隨著變小。

在1996年 Dudonis 等人 [39]，以真空濺射法濺射出 $\text{Zr}_x\text{Cu}_{1-x}$ 合金 (x 為0.05、0.4、0.95)予玻璃基板上，並且設定濺射時基板溫度 ($20\ ^\circ\text{C}$ 、 $300\ ^\circ\text{C}$ 、 $400\ ^\circ\text{C}$ 、 $470\ ^\circ\text{C}$)，其後測量 X-ray 和薄膜的電阻。經 X-ray 測量發現，在基板溫度較低時以及在 $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{60}$ 時，最容易形成非晶質合金。其電阻在非晶質薄膜轉變成晶質薄膜時，其電阻率會隨之上升。

在1998年 Lai 和 Liu [40]利用分子動力學來模擬 Zr-Ni 多層膜在 $373\ \text{K}$ - $873\ \text{K}$ 退火時，其介面的活動以及影響。Zr-Ni 多層膜經過等溫的退火會先在界面相互擴散，之後會在 ZrNi 界面間形成非晶質薄膜。實驗又發現到其非晶質薄膜的成長厚度會隨著 $t^{1/2}$ 成線性關係。

在1987年 Meng 和 Fultz [41]利用穿透式電子顯微鏡觀察 Ni-Zr 和 Ni-Ti 多層膜薄膜退火後，金屬界面分析。在 Ni-Zr 和 Ni-Ti 分別經過 $250\ ^\circ\text{C}$ 5小時以及 $250\ ^\circ\text{C}$ 10小時退火。會分別的形成 Ni-Zr 非晶質薄膜以及 Ni-Ti 界金屬薄膜，實驗中說明可知道 Ni 在 Zr 中擴散速率比在 Ti 中較快。

在1969年 Winters等人 [42]，描述 Gd_xFe_y 中的 x 、 y 值與基板負偏壓之關係，並指出在增加基板偏壓時，會增加濺射系統中的電漿密度 (plasma density)，進而改變來自

靶材的通量以及從基材薄膜再濺射的速率；由於 Gd 及 Fe 的濺射率 (sputtering yield) 不同，在具有能量的離子轟擊之下改變了薄膜中 Gd/Fe 的比值。也因此發現具有能量的離子，其離子轟擊數之多寡與實驗得到的薄膜組成有一定的關係存在。

在1999年Chen 和 Wu [43]，計算 $\text{Ti}_{45.6}\text{Ni}_{54.4}$ 非晶質薄膜的結晶活化能，他們用 Avrami 和 Kissinger 兩種方法，求出活化能為分別為 385 kJ/mol 及 374 kJ/mol，接著再利用 XRD 方法分析出矽晶圓上，鈦鎳合金薄膜的活化能為 287 kJ/mol，這個較低的活化能可能是由於基板對薄膜施予的壓應力使體積縮小而增強了結晶化的效果。

在2001年，Chen 和 Wu [44]，分別對 $\text{Ti}_{49.93}\text{Ni}_{50.07}$ 及 $\text{Ti}_{49.96}\text{Ni}_{40.09}\text{Cu}_{9.95}$ 薄膜進行實驗，以 Kissinger 的方法計算出結晶活化能分別為 416 kJ/mol 及 388 kJ/mol，並指出，在此實驗中鈦鎳薄膜中以添加的銅取代鎳之後，所造成的結晶活化能下降，是因為非晶質狀態下 Ti-Ni 的混合焓 (enthalpy of mixing) 比 Ti-Cu 及 Ni-Cu 來得低的緣故。

在1973年，Chen 和 Park 的研究之中 [45]，指出非晶質合金的結晶能大小，取決於此合金在非晶質狀態的穩定度 (stability)，而此穩定度可以用非晶質合金中組成原子之間的混合焓 (enthalpy of mixing) 來界定，如果組成原子之間關係為負的混合焓時，會使合金趨向於形成非晶質相 [46]，使合金在非晶質相呈現較穩定的狀態。

在1976年，Miedama [47] 的研究之中，可以得知 Ti-Ni 原子間有較大的負混合焓，Ti-Cu 次之；而 Ni-Cu 原子之間的混合焓為正值。因此在1992年，Murty 等人 [48] 也研究 Ti-Ni-Cu 三元系統的混合焓，發現銅成份的增加會導致混合焓趨向正的方向。因此依照前述的理論，我們在鈦鎳合金中加入越多的銅，應該會使合金的混合焓趨向正值，使薄膜在非晶質狀態下的穩定度降低更而容易結晶，也就是薄膜的結晶能會因此降低，我們發現雖然大部分含銅成份較多的試片其活化能較低，但是在 $\text{Ti}_{45.7}\text{Ni}_{41.1}\text{Cu}_{13.2}$ 出現的活化能最高值仍然無法解釋，因此我們推斷鈦鎳銅薄膜中還有其他的因素影響著結

晶行為。其中也指出，由於 Ti-Ni 系統比 Ti-Cu 系統有較多的析出物相，造成Ti-Ni 系統中會出現較多的共晶現象，這些共晶成份會造成較低的混合焓，即非晶質相穩定，不易結晶。

在1974年，Thorton [49,50] 在薄膜晶粒結構上做的一連串實驗而提出的理論，濺鍍薄膜的晶粒結構將受到基板溫度對濺鍍材料熔點的比值 T_s / T_m 與氣體壓力所影響，如圖2-15 所示。其中Zone T是一種纖維狀組織，其相鄰晶粒緊密排列而不容易分出邊界，屬於一種過渡組織。Zone 1是結合性差的顆粒狀組織，由具有半球狀頂端的錐形晶粒形成。Zone 2屬於針狀結構，其截面為明顯圓柱組織。Zone 3為表面平坦且等向性之多晶薄膜，乃是由於原子充分擴散且再結晶所造成。

在2002年，Wang等人[51]將 $Zr_{54}Cu_{46}$ 經過溶液噴旋法 (Melt-spinning) 所製得之薄帶加以觀察，對 $Zr_{54}Cu_{46}$ 在連續加熱下之結晶行為做了相關之研究。先利用 DSC 熱分析加以觀察，使用加熱速率為10 K/min 之 DSC，在27 °C 時從 X 光繞射圖，如圖2-16 所示，發現 X 光繞射圖只觀察到一個寬化的繞射峰，因此可以直接由 melt-spinning 所得之薄帶為完全之非晶質結構。隨著溫度之增加到 400 °C 時(在其過冷液體區間中)，並沒有其它尖銳的繞射峰出現。繼續加熱到遠超過其結晶溫度的 600 °C，發現 Zr_7Cu_{10} 和 Zr_2Cu 同時從非晶質相中析出。當溫度升到 800 °C 時，在含 Zr 量低的區域會有 Cu_5Zr 的介穩相(metastable phase)析出，不過數量卻相當少，由此可見結晶過程的複雜性。在連續加熱的情況下，Wang 將 $Zr_{54}Cu_{46}$ 的結晶過程做了以下的結論：在室溫時， $Zr_{54}Cu_{46}$ 母相為完全之非晶質結構。隨著溫度增加到 400 °C，由於 $CuZr_2$ 有很大的負混合熱，因此他會逐漸地從非晶質之母相中析出。在這個階段，因為 $Cu_{10}Zr_7$ 的析出需要很長的累積時間(incubation time)，所以並沒有發現 $Cu_{10}Zr_7$ 相。另外， $CuZr_2$ 晶粒在這階段會不斷地長大。接著， $Cu_{10}Zr_7$ 大量地析出並且超越 $CuZr_2$ 相之數目。接下來的階段，伴隨著熱能之吸收， $Cu_{10}Zr_7 + CuZr_2 \leftrightarrow CuZr$ 這個共析反應開始發生，

造成了在733 °C 時吸熱峰之出現。

第三章 實驗步驟

本實驗分別探討濺射系統所鍍製之鋯鈦 (Zr-Ti)以及鋯銅 (Zr-Cu)多層膜，經由 1×10^{-5} torr 的真空退火熱處理後，設法利用薄膜擴散得到非晶質薄膜，以及利用雙靶共濺鍍之方法直接得到非晶質薄膜。並且隨後探討其非晶質薄膜機制與特性。實驗流程圖如圖3-1 所示。將實驗所需之矽基板，其材料製備如表3.1 所示。將矽基板利用鑽石刀切成適當的尺寸大小，分別利用丙酮(Acetone)、乙醇(Alcohol)和去離子水(DI water)經由超音波震盪清洗基板，其清洗之步驟如圖3-2 所示，其後再用空氣槍吹乾。之後將切好之矽基板固定在試片架上，再放入 Load Lock 中，將 Load Lock 之真空鍍抽至 3×10^{-2} torr，就可將試片以及試片架推入濺射系統之真空腔體中，將濺射系統抽真空，使背景壓力到達約 3×10^{-7} torr，然後導入氬氣進行真空濺射，其腔體中之工作壓力設定在 3×10^{-3} torr。而其濺射出之多層膜薄膜可經由真空退火熱處理後，得到的非晶質薄膜，而濺鍍出的共濺鍍薄膜，濺鍍出來就為非晶質薄膜。所製作出來的非晶質薄膜，其中一部份之薄膜用來做為成份、厚度以及 XRD 繞射分析等分析之樣品，另一部份薄膜將從基板上剝離之後，進行非晶質薄膜之熱力學分析。

3-1 實驗設備

3-1-1 濺鍍系統 (Sputtering system)

本實驗使用直流式磁控濺射系統 (DC magnetron sputtering system)，鍍製鋯 (Zr)、鈦 (Ti)及銅 (Cu)等薄膜於選定基板之表面。濺射系統裝置圖如圖3-3、3-4 所示。該系統配置磁控式三濺鍍鎗，真空設備採用機械幫浦 (rotary pump)及冷凍幫浦 (cryo pump)之組合，可使真空腔體 (chamber)達到約 3×10^{-7} torr 的終極壓力 (ultimate pressure)。控制設備部分，有直流 (DC)、射頻 (RF)兩種電源供應器，可分別提供濺鍍鎗最大電壓 500

W 之輸出功率，其裝載在真空腔體之下方，另有石英燈管及熱電偶式測溫計 (thermal couple thermometer)作為基板以及真空腔體之加熱控制系統，溫度可達250–300 °C。在大氣下，初次抽真空並且利用加熱控制系統加熱腔體，可使得腔體的真空鍍在短時間到達。量測設備中，包含有測定濺鍍腔體及管路真空度之熱電偶式真空計 (thermal couple guage)、電容式真空計 (baratron guage)及冷陰極式離子真空計 (cold-cathode ion guage)；氣體流量之控制則採用質流量計 (mass flow controller)。基板利用夾具固定在可旋轉之圓形載臺上，其裝載在真空腔體之上方。而濺射之工作距離也是可以改變濺鍍率之變數之一，因此工作距離可隨意調整。

3-1-2 真空熱處理系統

本實驗使用真空熱處理系統來進行高溫退火，使鋁鈦、鋁銅多層膜薄膜個別在450 °C以及350 °C的高溫下退火，經過擴散的方式形成非晶質薄膜。真空熱處理系統採用兩個真空幫浦，先是利用機械幫浦 (rotary pump)進行粗抽，然後再利用擴散幫浦 (diffusion pump)抽至高真空，可使真空腔體 (chamber)達到約 5×10^{-5} torr，此系統是先將待退火之試片放入真空熱處理系統中，當腔體抽至高真空後，開始利用雷射(紅外線)加熱，等熱處理時間結束，使其於冷卻水系統中冷卻。真空熱處理系統裝置圖如圖3-5 所示。此系統跟一般利用石英管抽真空再放入高溫退火爐不一樣，因為此系統之試片是隨著腔體溫度上升，其退火的時間會比一般利用石英管與高溫退火爐還要來的短，因此實驗應用同一台退火爐進行退火實驗。

3-2 實驗分析儀器

3-2-1 CSM 雷射掃描共軛焦顯微鏡

實驗儀器: Leica TCS-SL

實驗方法:使用雷射掃描共軛焦顯微鏡 (confocal spectral microscope, CSM)在1000倍的放大倍率下，利用光聚焦於試片上時，形成可見的聚焦面 (focus plane) 然後通過光學針孔光圈 (pinhole) 蒐集來自試片聚焦面的光線，會形成聚焦影像。而聚焦點外的試片層為非聚焦面 (out-of focus plane)。將非同一聚焦面的光排除於光學針孔光圈外所形成的影像，我們稱為共軛焦距影像 (confocal image)。利用此間距的關係可測得薄膜之厚度，再利用厚度對時間的關係，測得濺射率。雷射掃描共軛焦顯微鏡裝置圖如圖3-6 所示。

3-2-2 XRD 繞射分析

實驗儀器: SIEMENS D5000 XRD

實驗方法: X光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD)的操作電壓值設定為40 kV、電流值為30 mA，使用的濾片為 0.02 mm。由於實驗上所使用之基板為 (100) 面的矽單晶，為了避開矽單晶之繞射峰，其 X光繞射分析的繞射角度 2θ 範圍從 20° ~ 60° ，轉動 0.1° 停 5 秒，並依照 Bragg定律與 JCPDS資料來判定合金是否為非晶質結構。

3-2-3 DSC 熱分析

實驗儀器: DIAMOND DSC

實驗方法: 微熱差分析儀 (differential scanning calorimetry, DSC)利用加熱的過程來測量 T_g 、 T_x 及 T_m 值，其步驟先在 DSC 加熱爐裡有兩個加熱基座，下方基座放入一為未放任何樣品之空坩堝，上方基座放入一為待測合金薄膜之坩堝，蓋上封蓋，開啟風扇，並將氬氣瓶打開，通入氬氣保護之。因為實驗量測目的不同，所以使用非恆溫升溫過程，在加熱過程中，先在 25°C 下恆溫五分鐘，再以速率 5 K/min 加熱至 600°C ，停在 600°C

下恆溫五分鐘，再來也以 5 K/min 降溫至25 °C，最後在25 °C 恆溫五分鐘。DSC 熱分析裝置圖如圖3-8 所示。其 DSC 試片的製備是將濺鍍薄膜於基板上剝下，將 2~4 mg 之薄膜放入銅坩堝內，蓋上銅蓋，之後就可以開始測量熱分析。

3-2-4 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析

實驗儀器：JEOL-JSM 6330 SEM

實驗方法：利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)的 SEI 來觀看其薄膜表面以及 cross-section 的微結構，BEI 來觀看退火後的分佈情形，再利用附設之能量分散質譜儀 (energy dispersive spectrometry, EDS)來分析其多層膜退火後以及共濺鍍薄膜之成分。

3-2-5 FIB 雙束型聚焦離子束顯微鏡

實驗儀器：Focus Ion Beam

實驗方法：先將試片裁切至 50 mm x 50 mm x 12 mm (thickness) 以下。將樣品以銅膠帶黏於雙束型聚焦離子束 (Focus Ion Beam) 的載體上，並將載體置入 FIB 機器中，放入高真空腔體中以作處理。樣品需導電，不導電之樣品需經鍍碳或鍍金處理，並且要在製作 TEM 試片的部分沉積較堅硬的原子，如C，以保護此部分樣品不在接下來的蝕刻過程中遭到破壞。FIB 槍以高熱游離出 Source 的 Ga^+ 離子，經過連串的聚焦、整形、加速裝置，以高速撞及樣品表面，將表面分子游離，以破壞的方式進行蝕刻。以 SEM 槍放出電子撞擊樣品表面，並以二次電子偵測器接收反射之電子，即可得知樣品表面之狀態。

3-2-6 TEM 穿透式電子顯微鏡與 SAD 擇域繞射分析

實驗儀器：JEOL TEM-3010

實驗方法：穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 之高倍率通常被使用來觀察奈米級之晶粒，而擇域繞射圖 (selected area diffraction, SAD) 是用來分析合金內各相之晶格常數的最有效方法之一，而穿透式電子顯微鏡試片之製作，先將厚約 200 nm 之合金薄膜剝下，再將合金薄膜黏於 TEM 銅環上，之後以離子蝕薄機 (ion millers) 使試片中心產生薄區以便觀察分析，而所使用的離子蝕薄機型號為GATAN PIPS-691 Ion-Miller。

第四章 實驗結果

本研究是以多層膜與共濺鍍兩個製程製作 Zr-Ti、Zr-Cu 薄膜並且加以研究。首先利用雷射掃描共軛焦顯微鏡分析測得 Zr、Ti 和 Cu 之個別濺射率，之後才可繼續後續之多層膜與共濺鍍製程。在多層膜製程上，利用濺鍍率、濺鍍薄膜之時間長短的不同以及次數的不同，得以濺鍍出不同厚度以及不同層數的 Zr-Ti、Zr-Cu 多層膜薄膜，以控制真空退火後，非晶質薄膜之成分。而 Zr-Ti、Zr-Cu 多層膜薄膜，可以與本研究室先前所利用累積滾壓接合法 (ARB) 合成 Zr-Ti、Zr-Cu 二元非晶質合金作以比較。探討兩種不同製程方法所產生之非晶質材料的差異性。而共濺鍍製程上，則是利用靶材在不同電壓下，其濺鍍率就會有所不同，以鍍出不同成分之薄膜。其原因是共濺鍍時會使用兩個以上的靶材，薄膜的成份會因靶材的電壓大小差異，而影響濺鍍之成份，通常原子序較小的靶材原子，會被原子序較大的靶材原子撞擊取代，因此在共濺鍍時較不易濺鍍在基板上，所以共濺鍍時，靶材的濺鍍率會隨著另一個靶材的電壓大小而改變。Zr-Ti、Zr-Cu 共濺鍍薄膜可以與利用熔液噴旋法 (melt-spinning) 合成 Zr-Cu 二元非晶質合金作以比較。

首先將所要研究之 Zr、Ti 和 Cu 之薄膜材料，利用靶材的電壓在固定時間下，濺射在矽基板上的薄膜厚度，經過雷射掃描共軛焦顯微鏡分析過後，得到 Zr 在 200 W 及 300 W，Ti 在 200 W 及 300 W，以及 Cu 在 100 W 及 150 W 下的濺射率，如圖 4-1 所示。靶材的濺射率會隨著電壓的增加而增加，靶材的濺射率會隨著靶材的種類而改變，如圖 2-12 所示，以及靶材與基板的工作距離等因素而影響，其實驗結果與圖 2-12 之理論數據比較後，發現 Ti 之濺射率確實比 Zr 之濺射率還要慢。由於本實驗利用到多層膜製程製作 Zr-Ti、Zr-Cu 多層膜薄膜，多層膜薄膜是藉由純金屬薄膜互相交錯所形成之多層膜，因此需要使用到純金屬 Zr、Ti 和 Cu 之薄膜 XRD 繞射分析結晶面之繞射峰，如圖 4-2、圖 4-3 和圖 4-4 所示。而初步純金屬之薄膜濺射率測試之雷射掃描共軛焦顯微

鏡分析需要至中鋼測量，因此後來試片之膜厚測量都是用所上之 SEM 掃描式電子顯微鏡。

4-1 利用多層膜與共濺鍍製程形成 Zr-Ti 薄膜

4-1-1 DSC 熱分析

利用 DSC 測試 Zr-Ti 多層膜薄膜，DSC 以升溫速率為 5 K/min 加熱至 600°C，其結果如圖 4-5 所示。由 DSC 之曲線可以發現 Zr-Ti 多層膜薄膜試片會隨著測試溫度的上升，試片會先表現出一個熱流量之微小減少的吸熱反應，此吸熱反應為 Zr-Ti 多層膜結構改變造成之熵變化所導致的，也可能是因為 DSC 的升溫速率太小所導致的曲線。隨著測試溫度的再次上升，試片具有一個熱流量之明顯增加的吸熱反應，此吸熱反應為 Zr-Ti 的 α 相 $\rightarrow$ β 相的吸熱反應，其 α Ti $\rightarrow$ β Ti 之相變化所需之熱量為 3.47 (kJ/mol) [52]。但是此吸熱反應尚未結束，由於儀器之限制以及試片之製作不易，因此只測試至此。先前有說過 Srinivasarao 等人 [38]，利用真空濺射法鍍出 Cu 薄膜於矽晶圓上，但是 Cu 薄膜對於矽界面間的附著力太弱，會先在矽晶圓上鍍上一層鈦，增加其界面間的附著力，也就是說 Ti 薄膜對於矽基板有較強的附著力，因此 DSC 之試片的製備比較不易，故未作共濺鍍試片之 DSC。

4-1-2 XRD 繞射分析

多層膜薄膜

開始是先濺鍍出每層薄膜約為 6 nm 之 Zr-Ti 多層膜薄膜，由於濺鍍的薄膜厚度太薄，Zr-Ti 多層膜薄膜會產生較複雜之 XRD 繞射分析，這是由於 Zr-Ti 介面間之

d-spacing 改變所導致的，且其繞射峰有些許寬化之現象。由於繞射峰已有寬化之現象，因此再濺鍍出每層薄膜約為 3 nm 之 Zr-Ti 多層膜薄膜，此 3 nm 之 Zr-Ti 多層膜薄膜經 XRD 繞射分析已發現其結晶面減少。顯示隨著每層薄膜厚度的減少，其結晶面之方向會越來越少，主要只有(0002)與(10 $\bar{1}$ 0)面，顯示很強之平面纖構 (plane texture)，如圖4-6 所示。

之後為了濺鍍出比例為 Zr₇₅-Ti₂₅ 以及 Zr₅₀-Ti₅₀ 之多層膜薄膜，首先利用所要濺鍍之成分比例，用分子量及密度初略計算所要濺鍍之薄膜厚度，如表4-1 所示。以 Zr₅₀-Ti₅₀ 為例，要濺鍍 Zr₅₀-Ti₅₀ 多層膜薄膜需要 Zr 和 Ti 體積比為 4:3，因此要鍍出 Zr₅₀-Ti₅₀ 之多層膜薄膜其厚度 4:3。

首先鍍出 Zr₅₀-Ti₅₀ 多層膜薄膜，其薄膜厚度分別為 16 nm 以及 12 nm，發現在薄膜層與層間厚度太厚時，以 XRD 繞射分析 Zr₅₀-Ti₅₀ 多層膜薄膜試片，發現其試片之結晶峰較為明顯，其原因是由於薄膜會有較長的時間成長為最穩定之結晶面。而由於 Zr-Ti 之混合熱趨近於零 [52]，因此當薄膜每層的厚度過厚，會造成擴散上的不易，利用減少薄膜厚度以增加薄膜擴散完成之速度，而在當層厚減為一半後，其 Zr₅₀-Ti₅₀ 薄膜試片厚度分別為 8 nm 以及 6 nm，其試片之結晶峰會有寬化之現象發生，這些是由於薄膜間的 d-spacing 改變所導致的，如圖4-7 所示。當薄膜的層數增加一倍時，其 Zr₅₀-Ti₅₀ 結晶峰的兩側之 XRD 繞射峰強度會增加，其原因是由於 Zr-Ti 間的介面增加，薄膜間改變的 d-spacing 量也隨著增加，因此 XRD 繞射峰強度會增加。由於 Zr₅₀-Ti₅₀ 多層膜薄膜試片要製作成非晶質薄膜需要使用到真空退火處理，因此觀察 Zr-Ti 多層膜薄膜之 DSC 熱分析，其薄膜在 491 °C 開始發生吸熱反應，因此觀察 Zr₅₀-Ti₅₀ 薄膜試片厚度分別為 8 nm 以及 6 nm 之多層膜薄膜，在 450 °C 時退火之情形，如圖4-8 所示。而 Zr₅₀-Ti₅₀ 多層膜薄膜經過 450 °C 退火30分鐘以及1小時後發現 XRD 繞射分析在退火前後並無明顯之變化。

而後又要濺鍍出比例為 $Zr_{75}-Ti_{25}$ 之多層膜薄膜，由於先前 $Zr_{50}-Ti_{50}$ 薄膜試片厚度分別為 8 nm 以及 6 nm 之多層膜薄膜，退火後並無明顯之變化，因此 $Zr_{75}-Ti_{25}$ 之多層膜薄膜厚度再減為 4 nm 與 1 nm，以 XRD 繞射分析其多層膜薄膜試片，發現有兩個主要的 Zr 之結晶峰，但是在 Zr (0002) 面之結晶峰前有一微小之結晶峰，其是因為 Ti 坎入 Zr (0002) 面，使其結晶面之 d-spacing 些微的改變了，以至於形成新的結晶峰。而之後其 $Zr_{75}Ti_{25}$ 之多層膜薄膜再以 450 °C 退火 1 小時後發現 XRD 繞射分析在退火前後並無明顯之變化，如圖 4-9 所示。所以 Zr-Ti 多層膜薄膜在 450 °C 退火後，其擴散現象進展有限。

共濺鍍薄膜

以 XRD 繞射分析 Zr-Ti 共濺鍍薄膜，當 Zr、Ti 雙靶同時以高電壓進行濺鍍時，發現薄膜會形成 Zr-Ti 的固溶態薄膜，如圖 4-10 所示。濺鍍出之 Zr-Ti 的固溶態薄膜，會因為固溶態薄膜成分的增減，會產生結晶峰的偏移現象。由於純 Zr (0 0 0 2) 之 d-spacing 為 2.573 Å 比純 Ti 之 d-spacing 2.341 Å 還要大，當 Zr 成分比例增加時，其 Zr-Ti 固溶態 d-spacing 會增加，因此 XRD 繞射角會減少，其成份比例改變，Zr-Ti 固溶態之 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 就會改變，會呈現一個線性關係，如圖 4-11 所示。以 $Zr_{67}-Ti_{33}$ 固溶態薄膜之 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為例，Zr、Ti 之 d-spacing 為 2.573 Å 以及 2.341 Å，以比例可算出 $Zr_{67}-Ti_{33}$ 固溶態薄膜之 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為 2.516 Å，而實際上 XRD 繞射分析出來之 $Zr_{67}-Ti_{33}$ 固溶態薄膜之 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為 2.526 Å，其誤差不到千分之一。因此 $Zr_{67}-Ti_{33}$ 固溶態薄膜之 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 會在 Zr、Ti 之 d-spacing 間，其繞射角約 35° 之繞射峰皆為 Zr-Ti 固溶態之 (0 0 0 2) 面，而在高電壓濺鍍時 29° 之繞射峰為 Zr_5Si_4 、 Ti_5Si_4 之混合物。而 Zr、Ti 雙靶以低電壓進行共濺鍍時，因為鍍膜速度很慢，其原子所具有的能量以及基板溫度都較低，電壓在 Zr 50 W 和 Ti 50 W 所共濺鍍之薄膜，其成份為 $Zr_{72}-Ti_{28}$ ，濺鍍出的薄膜其 X 光

繞射圖顯現出結晶面為 $(10\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}1)$ 。而在 Zr 40 W 和 Ti 50 W，所共濺鍍之薄膜其成份為 $Zr_{66}Ti_{34}$ ，濺鍍出的薄膜已經有明顯的寬化峰出現，但是還是有些 $(0\ 0\ 0\ 2)$ 面之結晶峰存在。但在 Zr 30 W 和 Ti 50 W 所共濺鍍之薄膜，其成分比約為 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 時，所共濺鍍之 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜，經過 XRD 繞射分析，發現繞射峰比 $Zr_{66}-Ti_{34}$ 所共濺鍍之薄膜有更好的寬化之現象，如圖4-12 所示。其寬化現象顯示出 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜為非晶質薄膜或者是奈米晶薄膜。

$Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜經過 600°C 及 700°C 真空退火1小時後，如圖4-13 所示。發現 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在經過 600°C 真空熱處理後，XRD 繞射分析並沒有明顯的改變，繞射峰仍然呈現寬化現象，因此 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 繼續以 700°C 退火一小時，發現 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜之寬化峰已經有明顯的結晶峰產生，結晶峰是 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 固溶態之 $(0\ 0\ 0\ 2)$ 面以及 $\beta(1\ 1\ 0)$ 和 $\beta(2\ 0\ 0)$ 面之固溶態。因此可証明 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 700°C 時，其薄膜會發生 $\alpha\rightarrow\beta$ 之相變化。由於其寬化之曲線，要進一步確認是否為非晶質薄膜，稍後會用 TEM 加以說明。

4-1-3 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析

多層膜薄膜

利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 Zr-Ti 多層膜薄膜 cross-section SEM-SEI 影像，薄膜層與層間有明顯的明暗對比，如圖 4-14 所示。而 Zr-Ti 多層膜薄膜在經過 4 小時的 450°C 真空退火後，其 Zr-Ti 多層膜薄膜 cross-section SEM-SEI 影像，依然是有明顯的明暗對比，如圖 4-15 所示。由此可發現 Zr-Ti 多層膜薄膜的 cross-section SEM-SEI 影像與 XRD 繞射分析有一樣的結論，也就是 Zr-Ti 多層膜薄膜在 450°C 退火前後並沒有明顯的變化。

Zr-Ti 多層膜薄膜在退火後，多層膜薄膜經常會自動的剝離矽基板，其原因是薄膜與基板在退火後，表面之晶粒已成長，晶格常數的改變導致基板與薄膜的介面產生內應力，造成薄膜產生裂痕或是薄膜內部缺陷，因此 Zr-Ti 多層膜薄膜在未退火前，其薄膜表面之晶粒約為 10 奈米之大小，如圖 4-16 所示。而退火後表面之晶粒已增加至數十奈米，如圖 4-17 所示。

共濺鍍薄膜

而 Zr-Ti 共濺鍍薄膜也利用 SEM 掃描式電子顯微鏡做表面 EDS 成份分析後，其結果如表 4-2 以及圖 4-18 所示。利用 XRD 繞射分析以及 EDS 成份分析所得到的結構分析圖以及成份比例，得到 Zr-Ti 在 Zr 30 W 與 Ti 50 W 時，共濺鍍薄膜在 XRD 繞射分析時，有最好之寬化繞射圖，而此時最有可能濺鍍出非晶質薄膜之成份比例為 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 的共濺鍍薄膜，因此利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜表面的 SEM-BEI 影像，如圖 4-19 所示。藉由觀察 SEM-BEI 影像可以發現 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 薄膜不具有明顯的對比，並且均勻分佈，此薄膜或許是非晶質薄膜。

因此利用 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜進行真空退火的實驗，而 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 600°C 退火後，其 XRD 繞射分析並沒有明顯的改變，繞射峰仍然呈現寬化現象，因此利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 600 °C 退火後其表面的 SEM-SEI 影像，如圖 4-20 所示，其表面沒有明顯之改變。而 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 700°C 退火後，其 XRD 繞射分析以顯示出結晶峰為 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 固溶態之 (0 0 0 2) 面以及 β (1 1 0) 和 β (2 0 0) 面之固溶態。因此利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 700 °C 退火後其表面的 SEM-SEI 影像，如圖 4-21 所示，發現其表面有許多的生成物產生。

4-1-4 TEM 穿透式電子顯微鏡

先利用雙束型聚焦離子束顯微鏡 (FIB) 製作出穿透式電子顯微鏡 (TEM) 試片，利用穿透式電子顯微鏡觀察 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜，照出繞射圖，如圖4-22 所示。觀察圖4-22 之繞射分析的結果可發現， $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜繞射圖中有兩不太明顯的結晶繞射點存在，其 d-spacing 分別為 2.5759 Å 以及 1.5455 Å。而以 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 之成分所計算出的 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為 2.60 Å，其誤差在 0.1% 以下。但是其 TiO_2 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為 1.479 Å，而 ZrO_2 (0 0 0 2) 面之 d-spacing 為 2.576 Å，其結晶繞射點所顯現出之 d-spacing 會因為 ZrO_2 比例的增加，而增加 TiO_2 之 d-spacing。因此可以認為而 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜第一個 d-spacing 2.5759 Å 為 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 固溶態， $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 固溶態是以 rings 的方式呈現，應該為無數顆奈米晶粒均勻分布。而第二個不明顯的結晶繞射點 d-spacing 1.5455 Å 為 氧化物之 (0 0 0 2) 面。藉由擇域繞射分析之明視野圖，如圖4-23 所示，其明視野圖呈現少部份的對比產生，主要就是 TiO_2 。其結果可發現 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜並不是完全的結晶狀態，也不像是完全非晶質狀態而且具有奈米晶粒狀態。因此 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜是有部分奈米晶粒長在非晶質基材中。需要利用到高解析穿透式電子顯微鏡才看的到。

4-2 利用多層膜與共濺鍍製程形成 Zr-Cu 薄膜

4-2-1 DSC 熱分析

多層膜薄膜

利用 DSC 測試 Zr-Cu 多層膜薄膜，以升溫速率為 5 K/min 加熱至 600°C，其結

果如圖4-24 所示。由 DSC 之曲線可以發現 Zr-Cu 多層膜薄膜試片中，隨著測試溫度的上升，試片會先表現出一個熱流量之微小減少的吸熱反應，此吸熱反應為 Zr-Cu 多層膜結構改變造成熵變化所導致的，也就是可以發生擴散之溫度，隨著測試溫度的再次上升，Zr-Cu 多層膜薄膜試片已發生擴散反應，當溫度上升至 360°C 時，產生兩個熱流量之明顯增加的放熱反應，為過冷液狀態轉變成結晶狀態之結晶反應，此結晶相變化反應開始之溫度為 360°C 是 Zr-Cu 多層膜薄膜試片的結晶溫度，因此 Zr-Cu 多層膜之退火溫度定在第一個放熱反應前，溫度設定為 350°C 。其第一個放熱峰為較低溫時會產生的 CuZr_2 [51]，而對於第二個放熱峰為高溫會形成之 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 。此反應是一個 Zr-Cu 的共析反應，如圖1-2 之 Zr-Cu 二元相圖所示，最後會形成 CuZr_2 與 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 共同存在。

共濺鍍薄膜

利用 DSC 測試 $\text{Zr}_{45}\text{-Cu}_{55}$ 共濺鍍薄膜，以升溫速率為 5 K/min 加熱至 700°C ，其結果如圖4-25 所示。由 DSC 之曲線可以發現 Zr-Cu 共濺鍍薄膜試片中，隨著測試溫度的上升，共濺鍍薄膜試片之 DSC 之曲線與多層膜薄膜之 DSC 之曲線一樣具有兩個熱流量之明顯增加的放熱反應，其第一個放熱峰可能為 CuZr_2 ，而對於第二個放熱峰為較穩定之 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 。而以此 $\text{Zr}_{45}\text{-Cu}_{55}$ 共濺鍍薄膜之 DSC 曲線與先前實驗室所利用熔液噴旋法 (melt-spinning) 所製作出 Zr-Cu 非晶質合金之 DSC 分析，有相似之處。

4-2-2 XRD繞射分析

多層膜薄膜

以 XRD 繞射分析 Zr-Cu 多層膜薄膜，當 Zr-Cu 多層膜薄膜每層薄膜厚度不同

時，隨著每層薄膜厚度的減少，其結晶面之繞射強度會越來越小，如圖 4-26 所示。由於 Zr-Cu 多層膜之 DSC 熱分析顯示，在 360 °C 時 Zr-Cu 多層膜薄膜開始發生放熱反應，因此 Zr-Cu 多層膜薄膜之退火溫度訂於 350 °C。首先濺鍍出 Zr 20 nm/layer 以及 Cu 分別為 20、15 以及 10 nm/layer 之多層膜薄膜，其成份比為 $Zr_{33}-Cu_{64}$ 、 $Zr_{40}-Cu_{60}$ 以及 $Zr_{50}-Cu_{50}$ ，在利用其成份試片在 350 °C 進行退火，發現當多層膜薄膜的厚度太厚時，薄膜會無法完全擴散，其 XRD 繞射分析如圖 4-27、4-28 和 4-29 所示，如圖 4-27 所示，Zr-Cu 多層膜薄膜在經過 240 秒的退火後，與 90 秒退火之多層膜薄膜沒有明顯之差異，因此已經無法再進行擴散。為了使薄膜完全擴散，利用減少薄膜厚度來增加薄膜擴散完成之速度，分別以 Zr 5 nm/layer 以及 Cu 5 nm/layer 濺鍍多層膜薄膜，如圖 4-30 所示。而多層膜薄膜在經過真空退火後，發現薄膜在 350 °C 退火 600 秒時，原本之 Zr、Cu 結晶峰已經消失，而形成了新的結晶峰，如圖 4-31 所示。多層膜薄膜的退火時間與薄膜層與層間的厚度有關，層的厚度越厚退火形成非晶質薄膜之時間也就越久。

共濺鍍薄膜

而以 XRD 繞射分析 Zr-Cu 共濺鍍薄膜，發現在大部分的工作電壓下，所形成之 Zr-Cu 共濺鍍薄膜都會形成寬化的曲線，以不同的電壓大小所濺鍍之薄膜，如圖 4-32 所示。發現當電壓在 Zr 300 W 和 Cu 100 W 之共濺鍍薄膜其成份比例為 $Zr_{45}-Cu_{55}$ ，因此以 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜作為其後之試片。而 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜經過 300 °C 真空退火 1 小時後，發現其 XRD 繞射分析沒有任何之結晶峰產生，表示 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜在 300 °C 真空退火時，沒有產生反應。因此再以 350 °C 真空退火 1 小時後，其 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜退火後產生出 $Zr(0\ 0\ 0\ 2)$ 面、 $CuZr$ 、 $CuZr_2$ 及 $Cu_{10}Zr_7$ 之結晶峰，如圖 4-33 所示。由於 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 之共濺鍍薄膜的 XRD 繞射分析顯示出來是一個單一的寬化曲線，如要進一步確認是否為非晶質薄膜，稍後會用 TEM 加以說明。

4-2-3 SEM 掃描式電子顯微鏡與 EDS 能譜元素分析

多層膜薄膜

利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 Zr-Cu 多層膜薄膜 cross-section SEM-SEI 影像，薄膜層與層間有明顯的明暗對比，如圖 4-34 所示。而 Zr-Cu 多層膜薄膜經過 350°C 真空退火 5 分鐘後，其 Zr-Cu 多層膜薄膜 cross-section SEM-SEI 影像，如圖 4-35 所示。Zr-Cu 多層膜薄膜在退火後，多層膜薄膜會因為擴散而使得層與層消失不見，而有機會經過擴散反應形成非晶質薄膜。因此用 SEM 掃描式電子顯微鏡所照出之 cross-section SEM-SEI 影像得到 Zr-Cu 多層膜薄膜在經過 350 °C 真空退火後，Zr-Cu 多層膜薄膜已發生了擴散之現象。

共濺鍍薄膜

利用 SEM 掃描式電子顯微鏡在 Zr-Cu 共濺鍍薄膜表面做 EDS 成份分析後，其結果如表4-3 以及圖4-36 所示。利用 XRD 分析以及 EDS 成份分析所得到的結構分析圖以及成份比例，得到以 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 之成份比例最有可能濺鍍出非晶質薄膜，因此利用 SEM 掃描式電子顯微鏡觀看 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜表面的 SEM-BEI 影像，如圖 4-37 所示。藉由觀察影像可以發現其 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜均勻混合且不具有明顯的對比。

4-2-4 TEM 穿透式電子顯微鏡

先利用雙束型聚焦離子束顯微鏡 (FIB) 製作出穿透式電子顯微鏡 (TEM) 試片，利用穿透式電子顯微鏡觀察 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜，照出 $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜繞射圖，如圖4-38 所示。藉由繞射分析的結果可發現， $Zr_{45}-Cu_{55}$ 共濺鍍薄膜的繞射圖中並沒有結晶繞射點存在，而且也沒有奈米晶粒的存在，由此可知利用共濺鍍所得到的

Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜是具有非晶質狀態，只擁有一個明顯的非晶質 ring pattern 。而且藉由擇域繞射分析之明視野圖，如圖4-39 所示，試片的表面無明顯對比的產生，表示試片在濺鍍時，為均勻的混合。由明視野影像與擇域繞射的結果可得知，此項觀察證據說明了先前 Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜之 XRD 分析所得到的結晶繞射峰寬化現象為 Zr₄₅-Cu₅₅ 非晶質相所貢獻。

第五章 分析與討論

5-1 Zr-Ti 多層膜薄膜的分析與討論

以圖 4-6 所示，150層之 6 nm/layer Zr-Ti 多層膜薄膜，其 X 光繞射分析圖有少部分的寬化現象，並且有許多的結晶峰存在。由於此多層膜薄膜已為奈米級薄膜，當鍍膜的初期，在基板上的小原子團會傾向彼此聚合以形成較大的原子團，原子團的不斷成長會形成核島，因此在薄膜還未到穩定之狀態，其結晶方向就會較為混亂，然後又再一次的鍍上另一層薄膜，此薄膜又會沿著前一個薄膜之方向生長，因此 6 nm/layer之 Zr-Ti 多層膜薄膜其結晶峰較為混亂。而本研究室先前曾經利用累積滾壓接合法 (ARB)合成 $Zr_{50}Ti_{50}$ ，經過累積滾壓接合法滾壓 40道之 X 光繞射分析，由於 40道的滾壓也使得 $Zr_{50}Ti_{50}$ 合金之結晶方向較為混亂，所以此兩種製程之 X 光繞射分析有類似之結晶方向。當 Zr-Ti 多層膜薄膜的每一層膜的厚度不同時，其 X光繞射圖會有很大的變化，因為薄膜厚度變薄，結晶面就會越少，而且又因為厚度已經到達奈米等級尺度，因此 X 光繞射圖的結晶峰都已經具有些許的寬化現象，如圖 4-6 所示。而 Zr-Ti 多層膜其寬化現象是因為薄膜每一層都已達到奈米晶粒。

本研究室先前曾經利用累積滾壓接合法 (ARB)合成 $Zr_{50}Ti_{50}$ 和 $Zr_{75}Ti_{25}$ 二元非晶質合金，其 X 光繞射圖如圖 5-1、圖 5-2 所示，發現其 $Zr_{50}Ti_{50}$ 二元合金經過累積滾壓接合法 (ARB)，經過滾壓次數40道、60道和80道的時候，滾壓次數越多次，合金之結構越為混亂，最後至83道時就成為非晶質合金。而 $Zr_{75}Ti_{25}$ 二元非晶質合金在經過 90 道的滾壓次數，終究無法形成非晶質合金。因此可以知道 Zr-Ti 合金在 $Zr_{50}Ti_{50}$ 時最易形成非晶質合金。

而多層膜薄膜也是以 $Zr_{50}Ti_{50}$ 和 $Zr_{75}Ti_{25}$ 之比例加以實驗，如圖 5-3 所示。而

Zr₅₀-Ti₅₀ 和 Zr₇₅-Ti₂₅ 經過 450 °C 退火後並無明顯之變化，所以 Zr-Ti 多層膜薄膜經過 450 °C 退火不會造成明顯層與層間的擴散現象。其原因是由於 Zr-Ti 之混合熱趨近於零，所以 Zr₅₀-Ti₅₀ 和 Zr₇₅-Ti₂₅ 多層膜薄膜利用真空退火不會造成層與層間的擴散現象。所以 Zr-Ti 多層膜沒有辦法經過退火的過程達成擴散形成非晶質薄膜，並不像累積滾壓接合法 (ARB) 是利用外加應力的方式迫使晶格變形，使晶格變為混亂無方向性，累積滾壓到最後就轉變成非晶質合金。

5-2 Zr-Ti 共濺鍍薄膜的分析與討論

以 XRD 繞射分析 Zr-Ti 共濺鍍薄膜，當利用純 Zr、純 Ti 雙靶同時以高電壓進行濺鍍時，發現薄膜會形成 Zr-Ti 的固溶態薄膜，如圖4-10 所示。原因是由於純 Zr、純 Ti 雙靶以高電壓進行共濺鍍時，其原子所具有的能量以及濺鍍後基板溫度都比較高。當原子的能量較高時，其原子在未濺鍍在基板上時，已經先行混合為固溶態原子，之後才沉積於基板上，又由於基板溫度較高，原子在基板上就會有足夠之能量排列成最穩定之狀態。

當 Zr、Ti 靶材在低電壓時所共濺鍍出的薄膜，其電壓在 Zr 50 W 和 Ti 50 W 共濺鍍時，如圖5-4 所示。濺鍍出的薄膜其X光繞射圖顯現出結晶面為 $(10\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}1)$ ，可能是因為在濺鍍初步過程中，會跟著基板的結晶方向沉積，由於 Zr-Ti $(10\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}1)$ 面之 d-spacing 2.73 Å 為矽基板 $(1\ 0\ 0)$ 面之 d-spacing 5.43 Å 的一半，而沿著 Zr-Ti $(10\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}1)$ 面最穩定之方向成長。而在 Zr 40 W 和 Ti 40 W 共濺鍍時，其現出的結晶面為 $(0\ 0\ 0\ 2)$ 面，其原因是因為沉積無法與矽基板的 d-spacing 相吻合，因此會沿著最密堆積面形成薄膜。而在 Zr 30 W 和 Ti 50 W 共濺鍍時，X光繞射圖會產生如非晶質合金般的大範圍寬化現象，其寬化現象在 29°~39° 間，其成分為 Zr₅₄-Ti₄₆。

其 X 光繞射圖與累積滾壓接合法 (ARB)所做出非晶質合金之 X 光繞射圖的寬化繞射範圍是一樣的。雖然 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜在 XRD 繞射分析中，得到的結晶繞射峰有寬化的現象，但也無法證明其寬化現象全為非晶質相所貢獻的，因此藉由穿透式電子顯微鏡之明視野影像中可以清楚的觀察 Zr-Ti 試片表面有些許的氧化現象，而 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 擇域繞射的結果有一部分是 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 固溶態所產生的 ring patterns 所造成，而一部分少許的結晶點為 TiO_2 結晶相，由於 Ti 比 Zr 有較高的氧化能力，因此第二圈不明顯的結晶繞射點大部分都為 $TiO_2(0\ 0\ 0\ 2)$ 面，而在這些 ring patterns 為許多的奈米級之晶粒所造成，這是 TEM 之結果，顯示雖然 $Zr_{54}-Ti_{46}$ 共濺鍍薄膜之 XRD 繞射圖中似有明顯寬化現象，但主要並非是非晶相所造成。

5-3 Zr-Cu 多層膜薄膜的分析與討論

而 Zr-Cu 多層膜也是在每層膜厚不同時，其 XRD 繞射圖會有很大的變化，如圖 4-26 所示，當 Zr-Cu 多層膜試片之成份比為 $Zr_{33}-Cu_{64}$ 、 $Zr_{40}-Cu_{60}$ 以及 $Zr_{50}-Cu_{50}$ ，再利用其成份試片在 $350\ ^\circ C$ 進行真空退火。而以圖 4-27 所示。 $Zr_{33}-Cu_{64}$ 多層膜薄膜在經過 $350\ ^\circ C$ 退火 30 秒後產生了 $CuZr_2$ 以及 $CuZr$ 之結晶峰，而繼續真空退火至 60 秒又產生了 $Cu_{10}Zr_7$ 之結晶峰，之後又真空退火至 240 秒，其 XRD 繞射圖已經沒有明顯的變化。因此可以說 $Zr_{33}-Cu_{64}$ 多層膜薄膜已經反應結束。其 XRD 繞射圖所顯示之結果可顯示出 DSC 的兩個放熱峰為 $CuZr_2$ 以及 $Cu_{10}Zr_7$ 。而 $Zr_{40}-Cu_{60}$ 以及 $Zr_{50}-Cu_{50}$ 之所以沒有顯現 $CuZr_2$ 以及 $Cu_{10}Zr_7$ 之結晶峰是因為其 Cu 薄膜的比例太少，以至於 $CuZr_2$ 以及 $Cu_{10}Zr_7$ 無法顯現出。

為了使薄膜完全擴散，利用減少薄膜厚度來增加薄膜擴散完成之速度，不會因為退火時間過長而產生結晶，因此分別以 Zr 5 nm/layer 以及 Cu 5 nm/layer 濺鍍多層膜薄膜，如圖 4-30 所示。此多層膜薄膜在經過真空退火後，發現薄膜在 $350\ ^\circ C$ 退火 600 秒

時，原本之 Zr、Cu 結晶峰已經消失，而形成的寬化之曲線，如圖 4-31 所示，這寬化雖尚未以 TEM 證實是非晶相所造成，但以 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之結果，在 Zr-Cu 系統中很可能會產生非晶相，然而多層膜薄膜的退火時間與薄膜層與層間的厚度有關，厚度越厚越難形成非晶質薄膜。

5-4 Zr-Cu 共濺鍍薄膜的分析與討論

Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜之 DSC 分析，如圖4-25 所示，由 DSC 之曲線可以發現 Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜試片，隨著測試溫度的上升，在 404 °C 時為一玻璃轉化現象，DSC 之曲線具有兩個熱流量之明顯增加的放熱反應，其第一個放熱峰為 464 °C 可能是 CuZr₂，而對於第二個放熱峰為 491 °C 是較穩定之Cu₁₀Zr₇。而與先前熔液噴旋法 (melt-spinning) 所製作出 Zr-Cu 非晶質合金之 DSC 分析，如圖5-5 所示，此 DSC 分析也是具有兩個熱流量之明顯增加的放熱反應，因此認為 Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜之 DSC 分析是正確的。

而所製作之 Zr-Cu 共濺鍍薄膜，發現幾乎所濺鍍之成分，都會形成寬化的曲線，如圖4-32 所示，而 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之結晶峰會因為成份比例之不同有所偏移，因此利用 Gaussian 逼近法求出結晶峰之位置，其成分以及 d-spacing 之關係如表5-1 所示。以及成分比例與 d-spacing 之作圖如圖5-6 所示。

由於 Zr 與 Cu 濺鍍率差異甚大，以至於要控制共濺鍍薄膜之成分較為不易，當要將 Cu 之成分減少，就須把 Cu 靶材電壓降低，但就不易與 Zr 共濺鍍於矽基板上。於是在大部分的範圍內，Zr-Cu 共濺鍍薄膜都會產生如非晶質合金般的 XRD 繞射圖，會有大範圍的寬化現象。因此選一個成分在共晶點附近之共濺鍍薄膜 Zr₄₅-Cu₅₅ 進行真空退火，在經過 350 °C 真空退火20分鐘後，如圖4-33 所示。發現在350 °C 退火20分

鐘，其 XRD 繞射分析已有些許改變，產生了純 Zr、CuZr、CuZr₂ 及 Cu₁₀Zr₇之結晶峰。

Zr₄₅-Cu₅₅ 共濺鍍薄膜在 XRD 繞射分析中，得到的結晶繞射峰有寬化的現象，但也無法證明其寬化現象全為非晶質相所貢獻的，因此藉由穿透式電子顯微鏡之明視野影像中可以清楚的觀察到 Zr₄₅-Cu₅₅ 是沒有結晶相的產生，而 Zr₄₅-Cu₅₅ 擇域繞射的結果發現非金質合金之 ring pattern，因此可確定 Zr₄₅-Cu₅₅ 為非晶質薄膜。

5-5 Zr-Ti 與 Zr-Cu 之比較與討論

多層膜製程與共濺鍍製程最大的差異，在於多層膜製程要製作出非晶質薄膜，需要利用真空退火進行層與層間的擴散作用，而共濺鍍製程則是利用共濺鍍時，分子是均勻散佈在真空腔體中，濺鍍在基板上時，還是維持著均勻散佈在基板上，因此薄膜不需經由退火就已經是非晶質薄膜。

由於實驗室先前所作之塊狀非晶質合金有三個需考慮基本準則:[55]

- 1.主要成分需要三種以上
- 2.主要成分之原子半徑差比例大於12%
- 3.主要成分間需具有負的混合熱(ΔH_{mix})

本實驗是製作二元非晶質薄膜，只需考慮原子半徑差比例以及需具有負的混合熱。因此實驗之成分為 Zr-Ti 與 Zr-Cu，而 Zr-Ti 之半徑差比例為 8.1 %，而且 Zr-Ti 之混合熱趨近於零。但是 Zr-Cu 之半徑差比例為 25 %，其混合熱為 -23 kJ/mol。如表5-2所示。以上可以顯示出 Zr-Cu 薄膜比 Zr-Ti 薄膜更容易形成非晶質薄膜。

在製作 Zr-Ti 多層膜非晶質薄膜時，在 450 °C真空退火時，其層與層間的擴散現

象較不明顯。而在製作 Zr-Cu 多層膜非晶質薄膜時，由於 Zr-Cu 有負的混合熱，在真空退火時，造成層與層間的擴散作用，因此可得到非晶質薄膜。在製作 Zr-Ti 共濺鍍非晶質薄膜時，由於 Zr-Ti 之混合熱趨近於零，易形成 Zr-Ti 固溶體合金，並且其原子半徑太接近，使得在共濺鍍過程中不易形成非晶質薄膜。在製作 Zr-Cu 共濺鍍非晶質薄膜時，因為 Zr-Cu 之半徑差比例為 25 %，因此濺鍍過程分子會較為混亂，較易形成非晶質薄膜。

第六章 結論

藉由上述幾項方法，對於 Zr-Ti 和 Zr-Cu 多層膜以及共濺鍍薄膜可做下列幾項歸納：

1. 在濺鍍多層膜薄膜時，可利用靶材之濺鍍率，改變濺鍍之時間長短，來控制膜每層之厚度，而得以控制真空退火後之非晶質薄膜之成分。在共濺鍍薄膜時，薄膜成分是利用靶材電壓大小來加以控制，靶材的濺鍍率會隨著另一個靶材的電壓大小而改變。
2. 隨著每層薄膜厚度的減少，其結晶面之方向會越來越少，是因為在濺鍍的過程中，其原子最初會先隨著基板的結晶面沉積，而在經過長時間的鍍膜過程，會沉積出最穩定的面，而在薄膜厚度減少時，其沉積原子會隨著先前之薄膜方向沉積，因此薄膜厚度的減少，其結晶面之方向會越來越少。
3. Zr-Ti 多層膜薄膜經過 450 °C 退火 1 小時後發現 XRD 繞射分析在退火前後並無明顯之變化，其原因是由於 Zr-Ti 之混合熱趨近於零，在 450 °C 退火對於 Zr-Ti 多層膜薄膜擴散較不明顯現象。
4. Zr-Ti 共濺鍍薄膜在 600 °C 一小時的退火，其 XRD 繞射分析並沒有明顯的改變。而 700 °C 一小時的退火，以有 β 相的產生。因此 Zr-Ti 共濺鍍薄膜可以到 600 °C 的工作溫度。
5. 要使 Zr-Ti 形成非晶質合金，利用累積滾壓接合法 (ARB) 合成以及多層膜薄膜退火，發現累積滾壓接合法會形成非晶質合金，而多層膜薄膜退火不行，是因為累積

滾壓接合法是利用外力迫使晶格變形，讓 Zr-Ti 均勻混合已達到非晶質，而退火多層膜薄膜是要利用熱力學方式進行擴散，但 Zr-Ti 之混合熱趨近於零，擴散現象較不明顯，因而不易形成非晶質薄膜。

6. 由於 Zr、Cu 具負混合熱，在利用退火進行擴散時，需要控制退火的時間與薄膜厚度的關係，才可得到非晶質薄膜。退火時間太短會使擴散未完全，而退火時間太長會使 Zr-Cu 形成結晶態。
7. 由 XRD 結果可發現，將 $\text{Zr}_{45}\text{-Cu}_{55}$ 共濺鍍薄膜試片於 350°C 真空退火 20 分鐘後，其 XRD 繞射分析已有些許改變，其結晶峰為 CuZr_2 與 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 。
8. 由 TEM 的觀察可以發現 Zr-Ti 共濺鍍薄膜所產生的 ring patterns，應為共濺鍍薄膜有著非晶質合金以及許多奈米級之晶粒所造成的，而不是全為非晶質相所貢獻的。而 Zr-Cu 共濺鍍薄膜所產生的 ring patterns 就是 非晶質薄膜所照成。
9. Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 DSC 曲線，隨著測試溫度的上升，共濺鍍薄膜除了兩個熱流量之明顯增加的放熱反應，其曲線也隨著溫度的上升，放熱反應也隨著增加，是因為薄膜濺鍍在基板上，薄膜與基板的 d-spacing 不同，以至於在薄膜內產生內應力，因此其放熱現象是應力釋放所造成。

參考文獻

1. A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A, 304-306 (2001), pp. 1-10.
2. 尹邦耀, 奈米時代, 五南圖書, (2002), pp. 3-4.
3. J. Kramer, Z. Phys, 106 (1937), pp. 675-701.
4. J. Kramer, Ann. Phys, 137 (1934), pp. 37-64.
5. A. Bremer, D. E. Couch and E. K. Williams, J. Res. Natl. Bur. Stand., 44 (1950), pp. 109-122.
6. W. Klement, R. H. Wilens and P. Duwez, Nature, 187 (1960), pp. 869-874.
7. J. Bloch, J. Nucl. Mater., 6, (1962), pp. 203-205.
8. S. Mader, J. Vacuum Sci. Tech., 2 (1965), pp. 35-41.
9. R. B. Schwarz and W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett., 51, (1983), pp. 415-418.
10. E. Brandstetter, C. Mitterer and R. Ebner, Thin Solid Films, 201 (1991), pp. 123-135.
11. P. J. Hsieh, Y. P. Hung and J. C. Huang, Scripta Mater., 49, (2003), pp. 173-178 .
12. K. U. Tu and R. Rosenberge, Thin Solid Films, 13 (1976), pp.163-165.
13. R. W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer (ed), Materials Science and Technology, Vol.9, New York, USA, 1991 , pp. 508-509.
14. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993), pp. 473-480.
15. A. Inoue, Mater. Trans. JIM, 36 (1995), pp. 866-875.
16. A. Inoue, Mater. Sci. Forum, 179-181 (1995), pp. 691-700.
17. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, Metall. Mater. Trans., A29 (1998), pp. 1779-1793.
18. H. S. Chen, H. J. Leamy and C. E. Miller, Annu. Rev. Mater. Sci., 10 (1980), pp. 363-391.
19. W. Paul and R. J. Temkin, Adv. Phys., 22 (1973), pp. 581-641.
20. K. L. Chapra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, (1985), pp. 1969-1972.

21. Z. P. Xing, S. B. Kang and H. W. Kim, *Metall. Mater. Trans.*, A33 (2002), pp. 717-722.
22. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai, *Acta Mater.*, 47 (1999), pp. 579-583.
23. R. Liu, J. Li, K. Dong, C. Zheng and H. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, B94 (2002), pp. 141-148.
24. P. S. Grant, *Prog. Mater. Sci.*, 39 (1995), pp. 497-545.
25. C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, N. D. Bassim, M. J. Kaufman, M. F. Amateau, T. J. Eden and J. M. Galbraith, *J. Non-Cryst. Solids*, 44 (2001), pp. 1625-1628.
26. 吳學陞, *工業材料*, 149 (1999), pp. 154-155.
27. A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys Practical Characteristics and Applications* Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai, Japan, 1999.
28. H. -J. Guntherodt and H. Beck (ed), *Glassy Metals I*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1981.
29. A. Inoue, K. Nakazato, Y. Kawamura, A. P. Tsai and T. Masumoto, *Mater. Trans.*, JIM, 35 (1994), pp. 95-102.
30. 朱瑾, *工業材料*, 209 (2004), pp. 92-98.
31. 金曾孫, *薄膜製備技術及其應用*, (1989), pp. 2-3.
32. 行政院國家科學委員會, *真空技術與應用*, (2001), pp. 371-375.
33. R. Ondo-Ndong and F. Pascal-Delannoy, *Mater. Sci. Eng.*, B97 (2003), pp. 68-73.
34. K. Sasaki, H. Nagai and T. Hata, *Vacuum*, 59 (2000), pp. 397-402.
35. 唐偉忠, *薄膜材料製備原理、技術及應用*, (2005), pp. 59-63.
36. T. G. Nieh, T. W. Barbee and J. Wadsworth, *Scripta Mater.*, 41 (1999), pp. 929-935.
37. J. D. Busch, A. D. Johnson, C. H. Lee and D. A. Stevenson, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990), pp. 6224-6228.
38. V. Srinivasarao, R. Jayaganthanl, V. N. Sekharl, K. Mohankumar and A. A. O. Tay, *Electronics Packaging Technology Conference*, (2004), pp. 343-347.
39. J. Dudonis, R. Brucas and A. Miniotas, *Thin Solid Films*, 275 (1996), pp. 164-167.
40. W. S. Lai and B. X. Liu, *Phys. Rev. B*, 58 (1998), pp. 6063-6073

41. W. J. Meng, B. Fultz, E. Ma and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 51 (1987), pp. 661-663.
42. H. F. Winters, D. L. Raimondi and D. E. Horne, J. Appl. Phys., 40 (1969), pp. 2996-3006.
43. J. Z. Chen and S. K. Wu, Thin Solid Films, 339 (1999), pp. 194-199.
44. J. Z. Chen and S. K. Wu, J. Non-Cryst. Solids, 288, (2001), pp.159-165.
45. H. S Chen and B.K. Park, Acta Metall, 21, (1973), pp. 395-400.
46. H. S Chen, Acta Metall, 22 (1974), pp. 897-900.
47. A. R. Miedema, Philips Tech. Rev. 36 (1976), pp. 217-231.
48. B. S. Murty, S. Ranganathan and M. Mohan Rao, Mater. Sci. Eng. A 149 (1992), pp. 231-240.
49. J. A. Thorton, J. Vacuum Sci. Tech., 11 (1974), pp. 666-670.
50. J. A. Thorton, J. Vacuum Sci. Tech., 12 (1975), pp. 830-835.
51. H. R. Wang, Y. F. Ye, Z. Q. Shi, X. Y. Teng and G. H. Min, J. Non-Cryst. Solids, 311, (2002), pp 36-41.
52. 張喜燕,鈦合金及應用, (2005), pp. 21-22.
53. R. H Zee, J. F. Watters and R. D. Davidson, Phys. Rev. B, 34, (1986), pp. 6895-6901.
54. 謝佩汝, 鋁基合金於累積滾壓製程中之奈米細晶化與非晶質化研究,國立中山大學材料科學研究所博士論文, 2005.
55. 洪子翔, 添加硼與矽對鋁鋁銅鎳非晶質合金結晶之熱性質研究, 國立中山大學材料科學研究所碩士論文, 2004.

表 1-1 非晶質合金之特性 [3]

Fundamental Characteristics	Application Fields
High Strength	Machinery Structural Materials
High Hardness	Optical Precision Materials
High Fracture Toughness	Die Materials
High Fatigue Strength	Cutting Materials
High Impact Fracture Energy	Tool Materials
High Elastic Energy	Electrode Materials
High Corrosion Resistance	Corrosion Resistance Materials
High Wear Resistance	Hydrogen Storage Materials
High Viscous Flowability	Ornamental Materials
Good Soft Magnetism	Writing Appliance Materials
High Magnetostriction	Bonding Materials
Efficient Electrode (Chlorine Gas)	Soft Magnetic Materials
High Reflection Ratio	Composite Materials
High Hydrogen Storage	High Magnetostrictive Materials
High Frequency Permeability	Sporting Good Materials

表 2-1 最初非晶質合金之系統分類表

類型	代表性系統	成分範圍
T ₂ (或貴金屬)+非金屬	Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-Si	15 at%~25 at%非金屬
T ₁ 金屬 + T ₂ 金屬(或銅)	Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir	35 at%~65 at%T ₂ 或銅
A 金屬 + B 金屬	Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Ga	各種範圍皆有
T ₁ 金屬 + A 金屬	(Ti, Zr)-Be, Al-Y-Ni	20 at%~60 at%Be, 10 at%Y, 5 at%Ni
放射性元素 + T ₁ 金屬	U-V, U-Cr	20 at%~40 at%T ₁

A 金屬 = IA~IIA Group Metal

B 金屬 = IB~IIB Group Transition Metal、IIIA Group Metal

T₁ 金屬 = IIIB~VB Group Transition Metal

T₂ 金屬 = VIIB~VIII B Group Transition Metal

表 2-2 濺射與蒸鍍的原理及特性比較

	濺射法	蒸發法
沉產 積生 汽過 相程	1. 離子轟擊和碰撞動量轉移機制 2. 較高的濺射原子能量(2~30 eV) 3. 較低的濺射速率 4. 濺射原子運動具方向性 5. 可確定合金成份 6. 靶材純度隨材料純度而改變	1. 原子的熱蒸發機制 2. 較低原子動能(1200K約為0.1 eV) 3. 較高的蒸發速率 4. 蒸發原子運動具方向性 5. 蒸發時會發生元素貧化或富集 6. 蒸發源純度較高
汽 相 過 程	1. 工作壓力較高 2. 原子的平均自由程小與基底間距，原子沉積前要經過多次碰撞	1. 高真空環境 2. 蒸發原子不經碰撞直接在基底上沉積
薄積 膜過 沉程	1. 沉積原子具有較高能量 2. 沉積過程會引入部分氣體雜質 3. 薄膜附著力較高 4. 多晶取向傾向大	1. 沉積原子能量較低 2. 氣體雜質含量低 3. 晶粒尺寸大於濺射沉積的薄膜 4. 有利於形成薄膜取向

表 2-3 非晶質合金的特性表

(1) 一般性質(構造特殊性)	(2) 特殊性質
1. 低彈性、高韌性 2. 高機械強度 3. 高耐磨耗性 4. 高電阻 5. 化學活性 6. 耐輻射線傷害 7. 低音波衰半減 8. 過冷液相區有良好塑性變形	1. 高耐蝕性 2. 軟磁性 3. 超導性 4. 低溫度係數 彈性率大 熱膨脹率小 電阻率大 5. 表面活性 氣體吸收吸著能小 觸媒能小

表 2-4 薄膜的製備方法 [31]

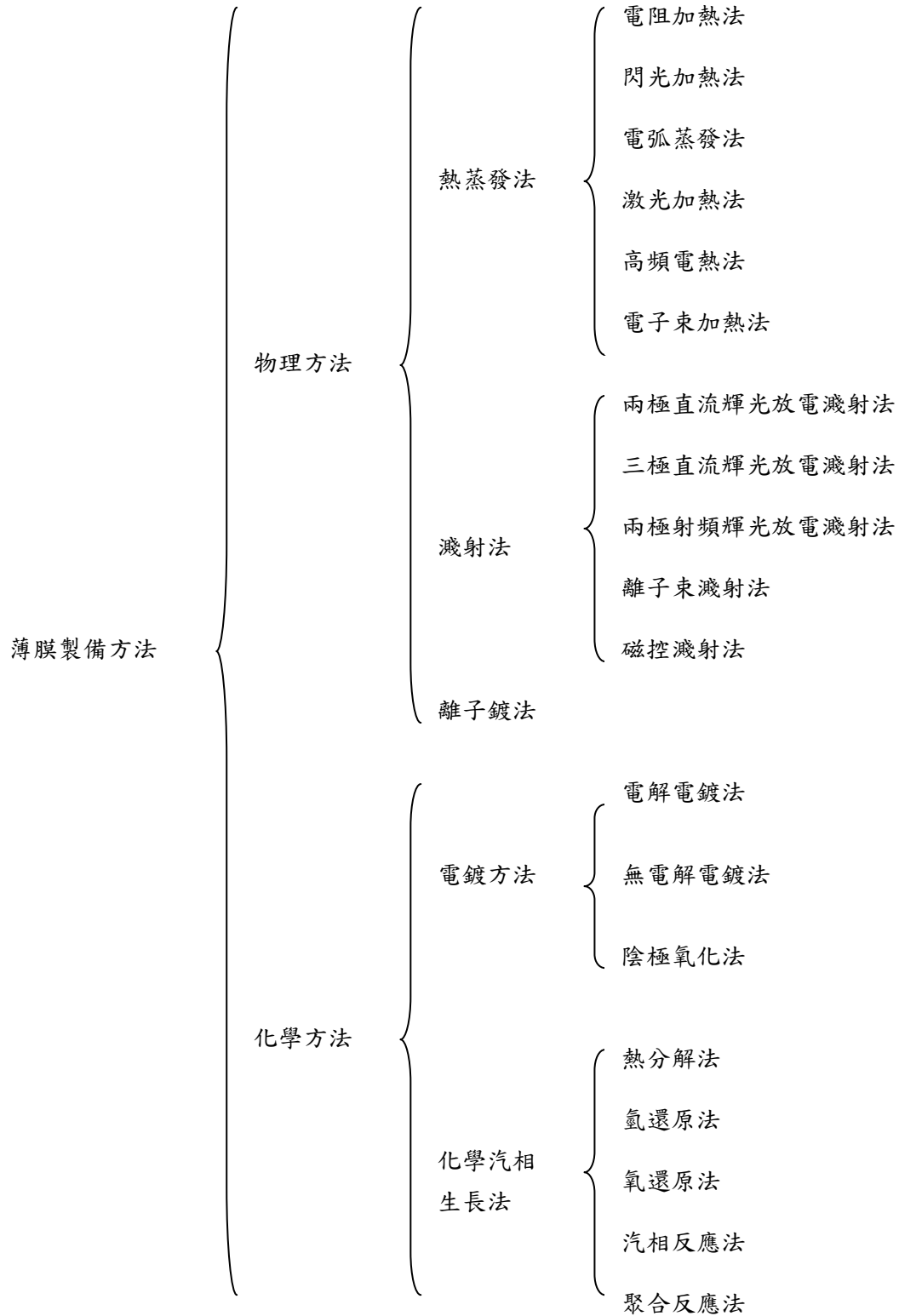


表 2-5 二次電子與氣體分子之撞擊狀況

1.分子分解(Molecular Dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow A + A + e^-$
2.原子解離(Atomic Ionization)	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
3.分子電離(Molecular Dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
4.原子激發(Atomic Excitation)	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
5.分子激發(Molecular Excitation)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$

表 3-1 靶材材料之規格

靶材 (Target)	純度	尺寸
鋳靶 (Zr)	99.99% Purity	(2", 6 mm)
鈦靶 (Ti)	99.99% Purity	(2", 6 mm)
銅靶 (Cu)	99.999% Purity	(2", 6 mm)

表 3-2 基材材料之規格

基材 (Substrate)	厚度	尺寸
矽晶片 (Silicon wafer)	500 μm	100.5 mm
玻璃基板 (Glass)	14 μm	18 mm

表4-1 Zr、Ti 和 Cu 之分子量、密度以及原子半徑

	Zr	Ti	Cu
分子量	91.22	47.87	63.55
密度	6.49	4.54	8.96
原子半徑(Å)	1.60	1.48	1.28

表 4-2 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之成分表

Power Zr/Ti (W)	30/50	40/50	50/50	40/40
at. %	54/46	63/37	72/28	66/34
大約比例	1:1	2:1	3:1	2:1

表 4-3 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之成分表

Power Zr/Cu (W)	300/100	250/150	250/100	200/150	200/100
at. %	45/55	32/68	40/60	28/72	35/65
大約比例	1:1	1:2	1:1	1:3	1:2

表5-1 Zr-Cu 共濺鍍薄膜成分以及 d-spacing 之關係

Power Zr/Cu (W)	300/100	250/150	250/100	200/150	200/100
at. %	45/55	32/68	40/60	28/72	35/65
大約比例	1:1	1:2	1:1	1:3	1:2
d-spacing 之大小(Å)	2.31	2.22	2.27	2.23	2.23

表5-2 Zr-Ti 與 Zr-Cu 半徑差比例以及混合熱

	Zr-Ti	Zr-Cu
混合熱	~0 kJ/mol	-23 kJ/mol
半徑差比例	8.1 %	25 %

表 5-3 多層膜與共濺鍍分析表

		Zr-Ti ($\Delta H_m \sim 0$ kJ/mol)	Zr-Cu ($\Delta H_m = -23$ kJ/mol)
多層膜	剛濺鍍 (As-deposited)	當薄膜層與層間厚度的減少，其會使XRD結晶面變少，並且可減少退火擴散之時間。利用 SEM-SEI 影像觀看薄膜層與層間有明顯的明暗對比。	當薄膜層與層間厚度的減少，其會使XRD結晶面變少，並且可減少退火擴散之時間。利用 SEM-SEI 影像觀看薄膜層與層間有明顯的明暗對比。
	熱處理 (Post-annealing)	在450°C退火後，XRD之 Zr、Ti 結晶面依然存在，但是結晶面有微小偏移。而 SEM-SEI 影像其層與層間之明暗對比沒有明顯改變，顯示450°C退火，溫度過低，尚不能進行有效相互擴散。	在350°C退火後，XRD之 Zr、Cu 結晶面逐漸消失，形成寬化曲線。而 SEM-SEI 影像其層與層間之明暗對比已消失，顯示350°C退火已可有效進行相互擴散，並可能形成非晶相。
共濺鍍	剛濺鍍 (As-deposited)	以低電壓進行共濺鍍就會形成XRD之寬化曲線，其中以Zr ₅₄ -Ti ₄₆ 共濺鍍薄膜有較好之寬化曲線。其表面的SEM-BEI影像不具對比，且均勻分佈，而觀察TEM發現有Zr ₅₄ -Ti ₄₆ 固溶態(0 0 0 2)面以及氧化物之(0 0 0 2)面存在。	在大部分的電壓下所形成之薄膜都會形成寬化的曲線，其中以Zr ₄₅ -Cu ₅₅ 共濺鍍薄膜有較好之寬化曲線。其表面的SEM-BEI影像不具對比，且均勻分佈，而觀察TEM發現擁有一個明顯的非晶質 ring pattern 存在。
	熱處理 (Post-annealing)	Zr ₅₄ -Ti ₄₆ 共濺鍍薄膜在600°C退火後，表面以及XRD繞射曲線沒有明顯之改變，而在700°C退火後，表面有許多的生成物產生，其XRD繞射曲線產生出Zr ₅₄ -Ti ₄₆ 固溶態之(0 0 0 2)面以及 β (1 1 0)和 β (2 0 0)面之固溶態。	Zr ₄₅ -Cu ₅₅ 共濺鍍薄膜在300°C退火時，XRD繞射曲線沒有明顯之改變，而在350°C真空退火後，其XRD繞射曲線產生Zr(0 0 0 2)面、CuZr、CuZr ₂ 及Cu ₁₀ Zr ₇ 之結晶峰。

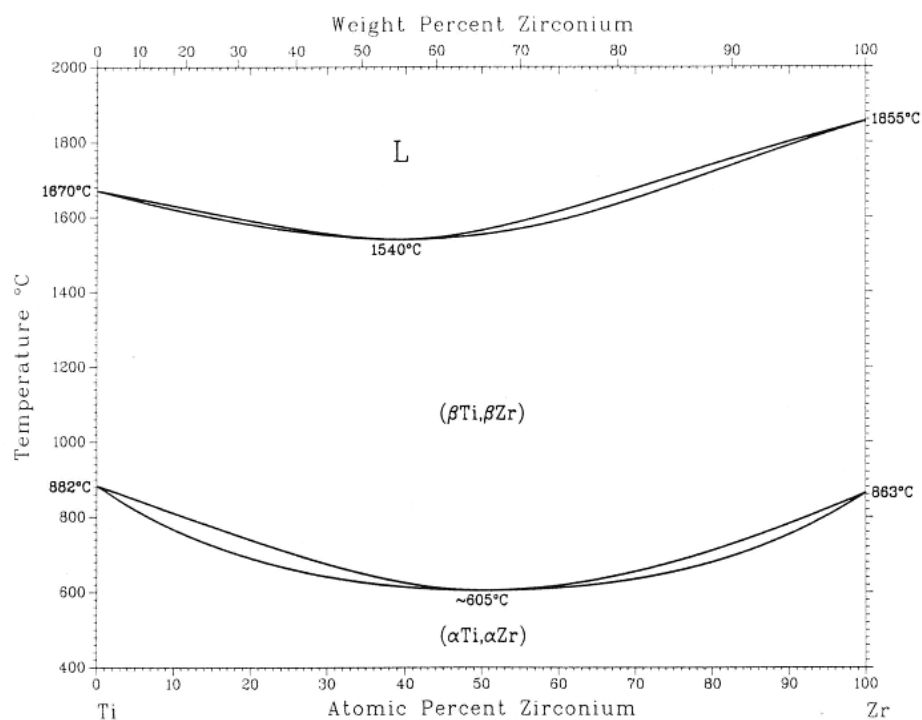


圖1-1 Zr-Ti 二元相圖

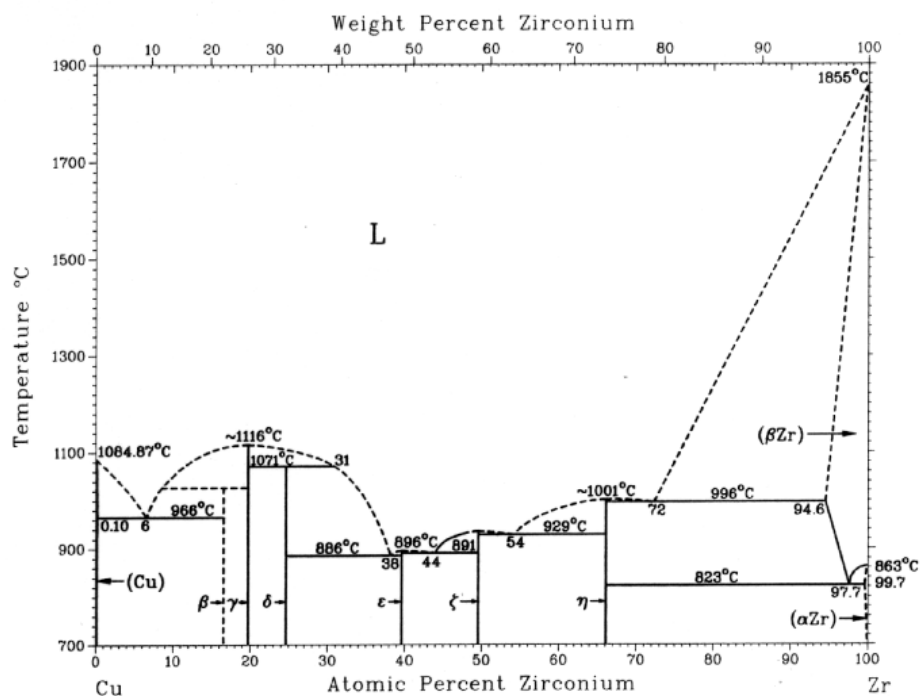


圖1-2 Zr-Cu 二元相圖

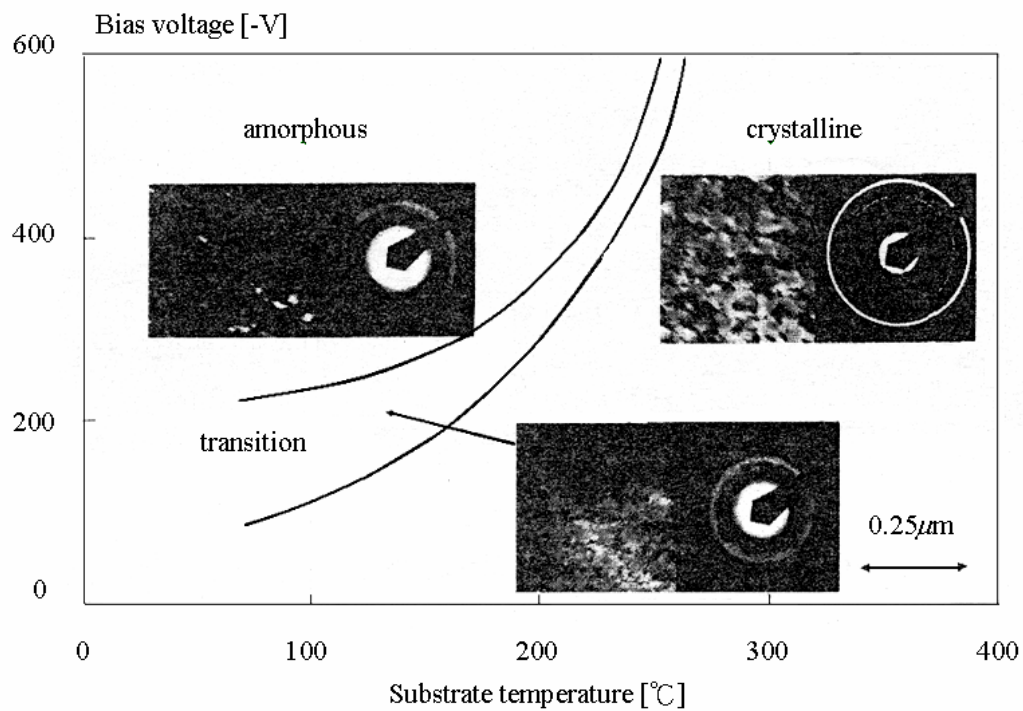


圖2-1 非反應性 Zr-B 薄膜的結構圖表[10]

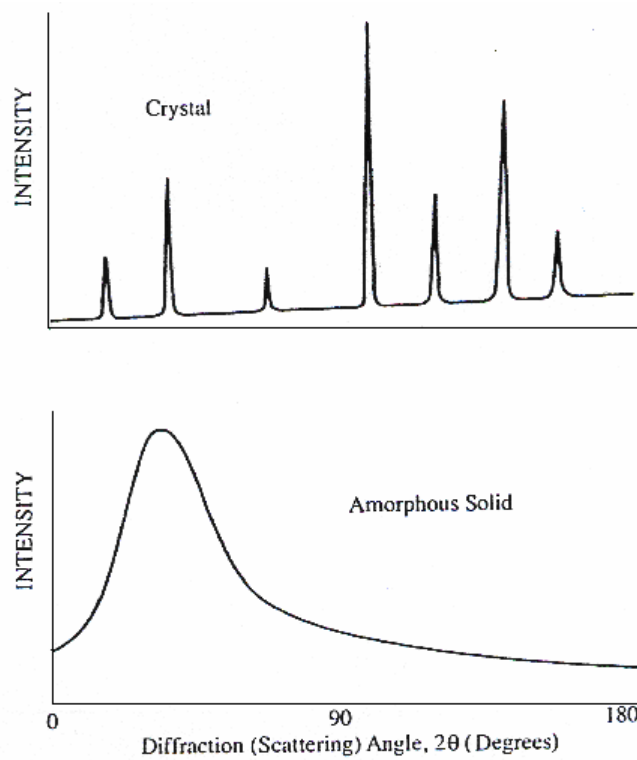


圖2-2 結晶與非結晶之 X-ray 繞射圖 [27]

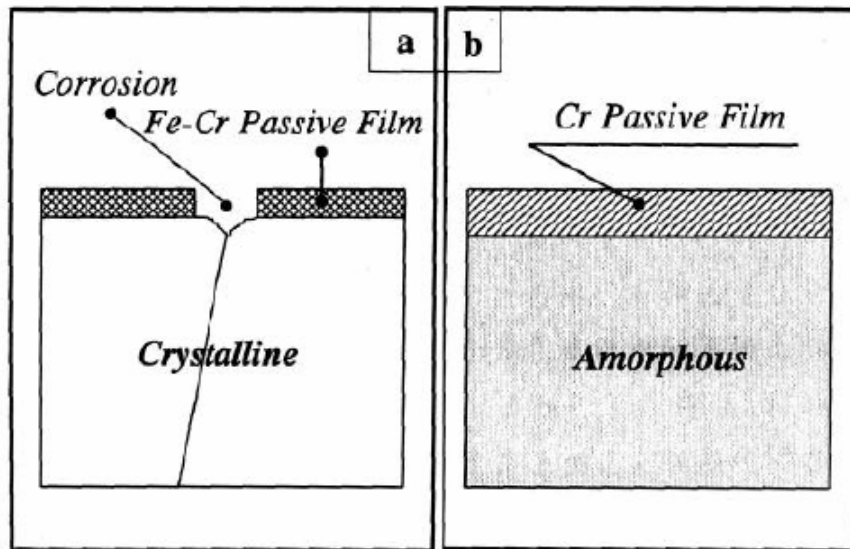


圖2-3 一般晶體與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形圖 [29]

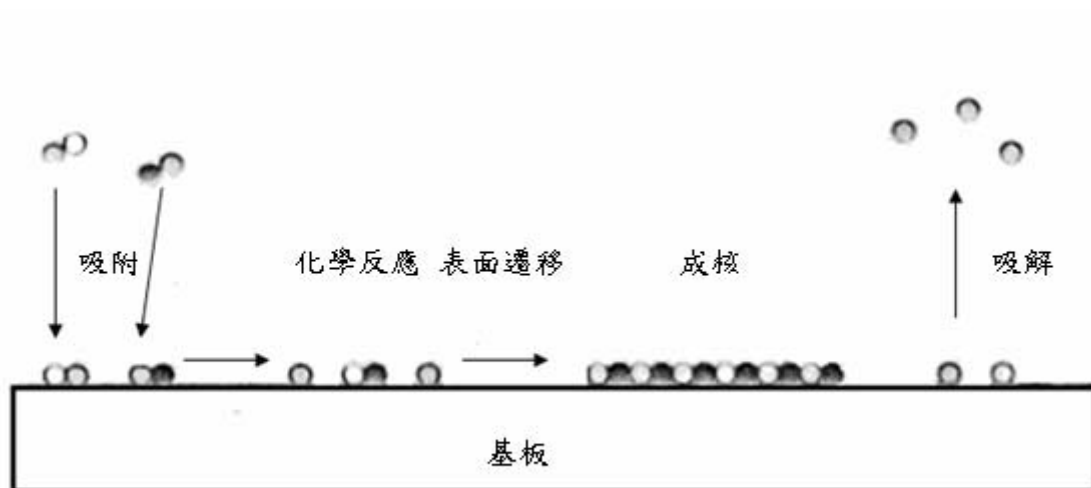


圖 2-4 薄膜形成過程

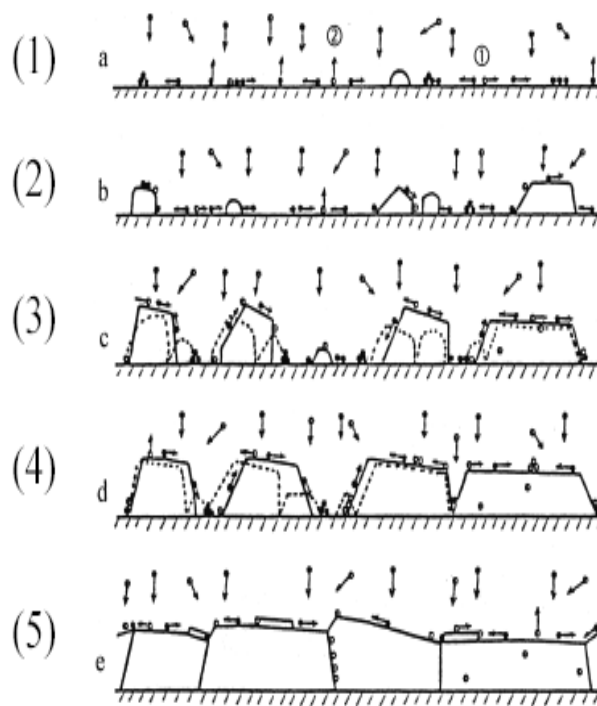


圖 2-5 成膜的過程

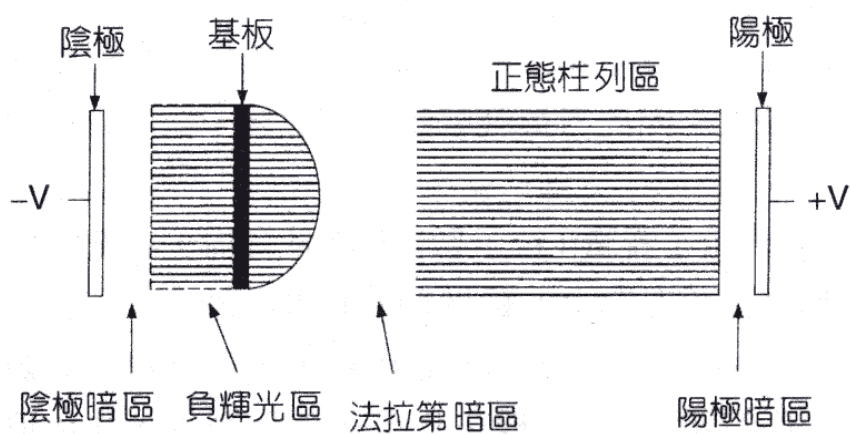


圖 2-6 鍍膜系統與輝光放電的關係 [32]

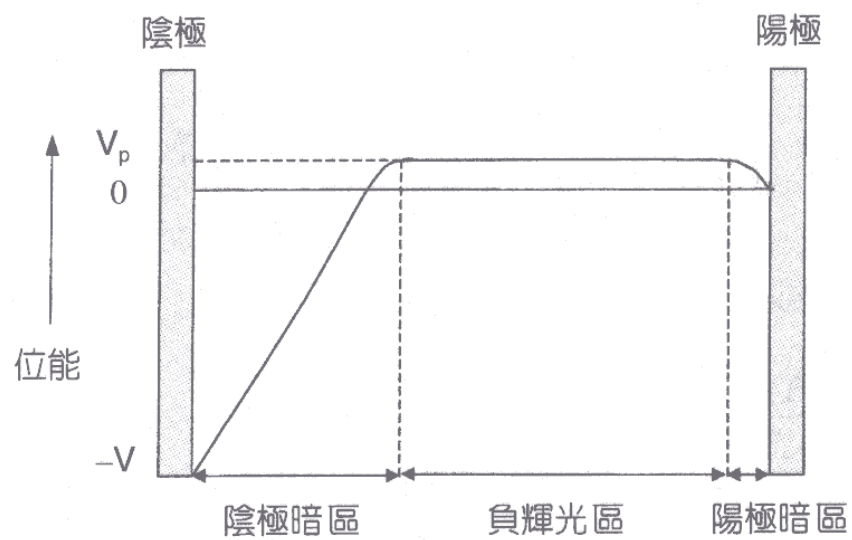


圖 2-7 濺射系統的位能圖 [32]

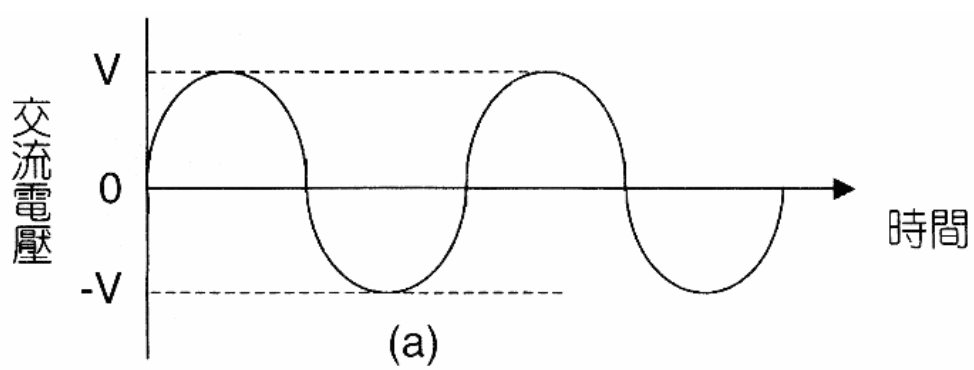


圖 2-8 交流電源電壓隨時間改變圖 [32]

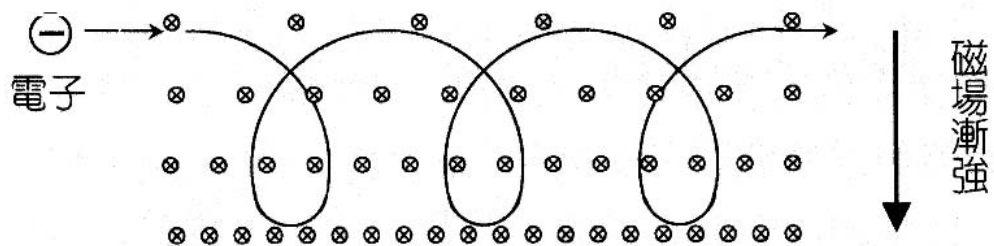


圖 2-9 電子在非均勻磁場的運動軌跡 [32]

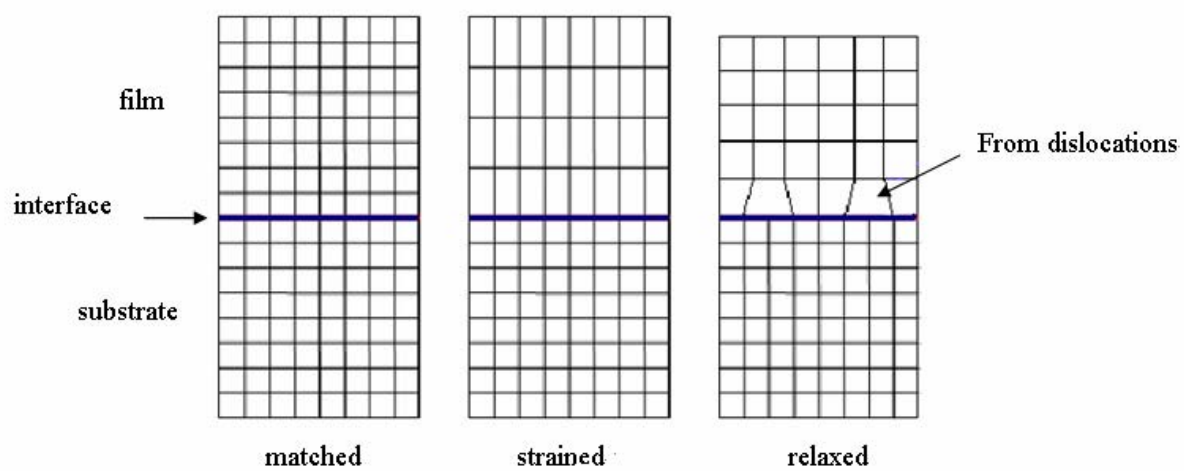


圖2-10 薄膜與基板之間晶格常數匹配度的關係圖 [28]

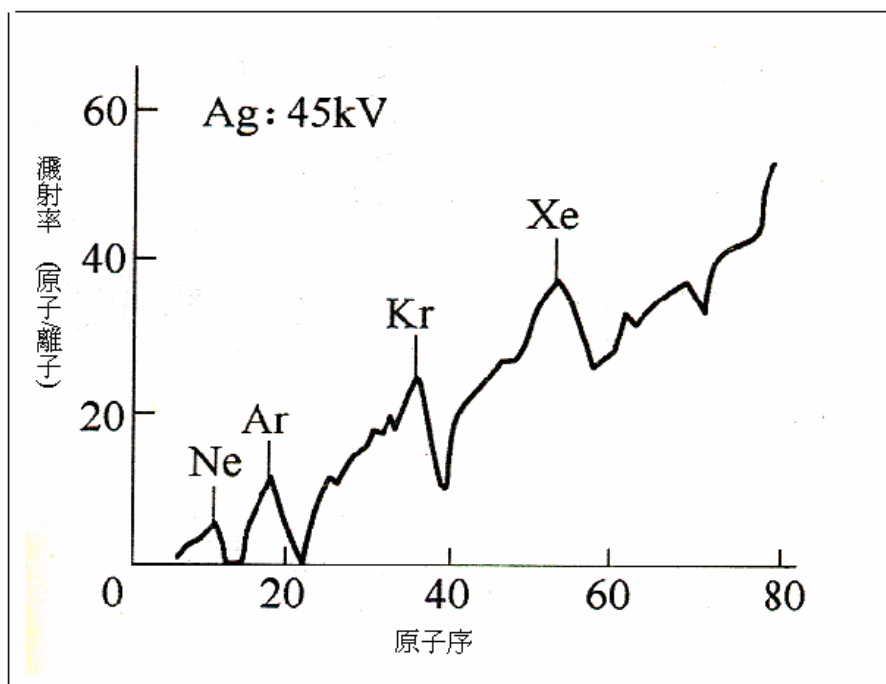


圖 2-11 不同入射離子在 45 kV 加速電壓下對 Ag 的濺射率

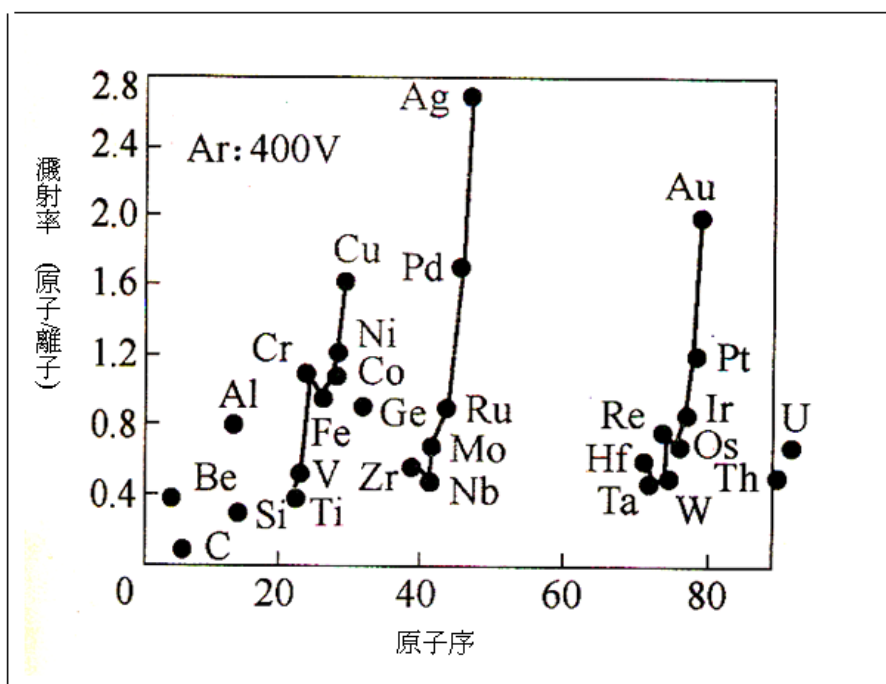


圖 2-12 Ar 離子在 400 V 加速電壓下對各種元素的濺射率

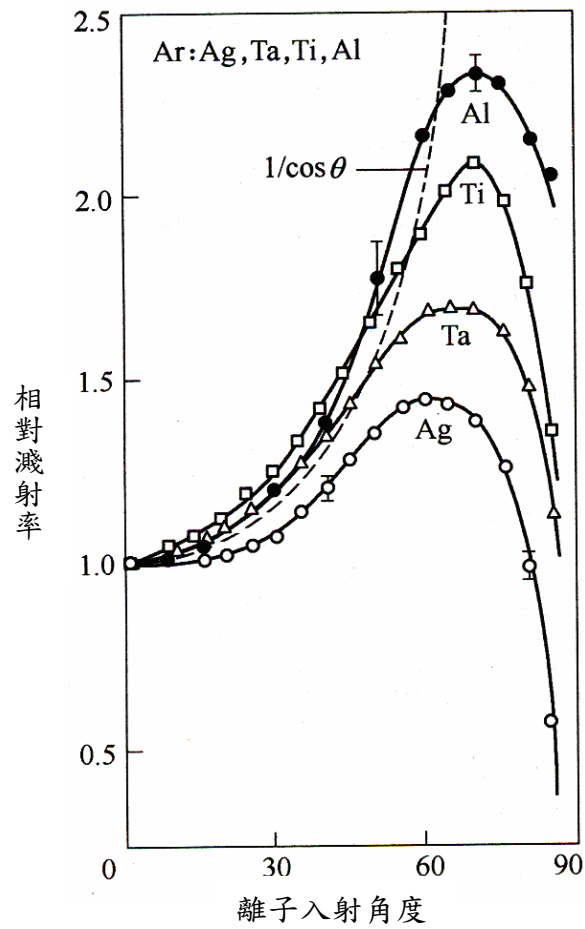


圖 2-13 濺射率隨離子入射角度的變化

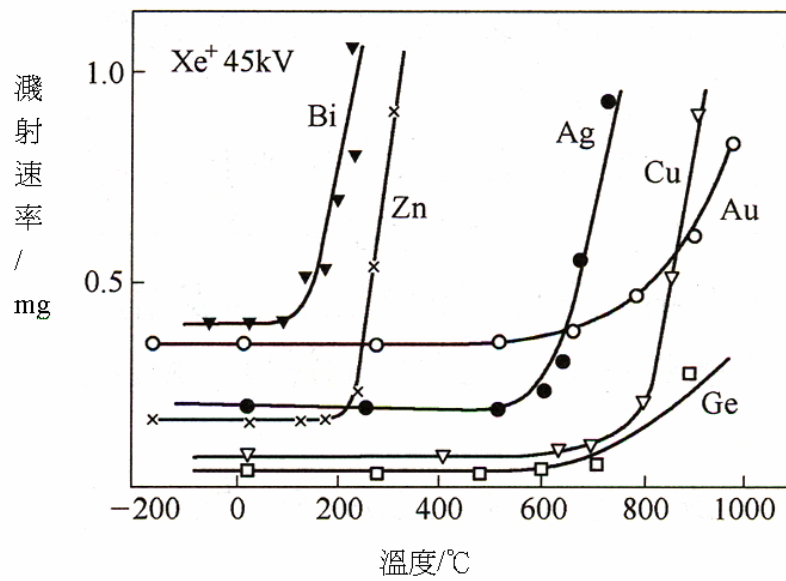


圖 2-14 濺射率與靶材溫度的關係

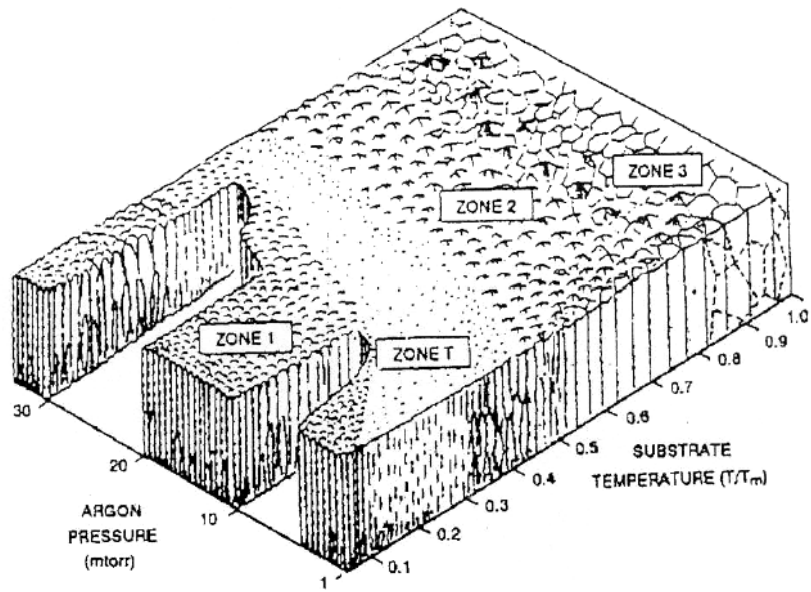


圖 2-15 氣體壓力與基板溫度對沉積薄膜結構之影響

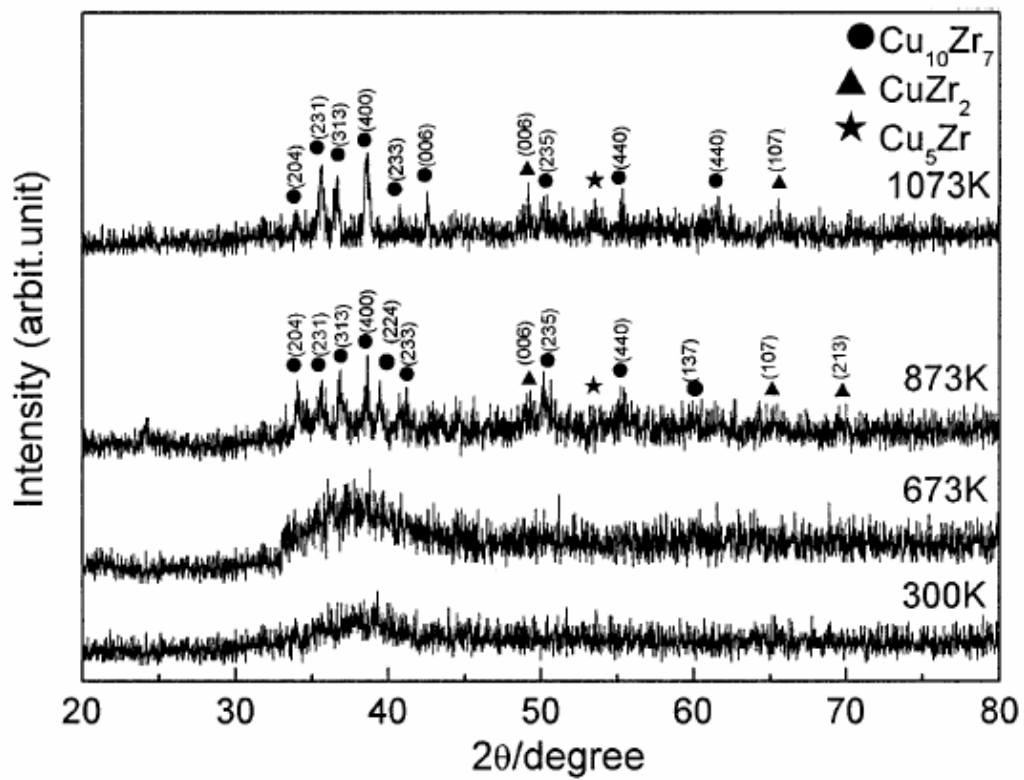


圖2-16 $\text{Zr}_{54}\text{-Cu}_{46}$ 之晶質合金在不同溫度下之 XRD 圖形

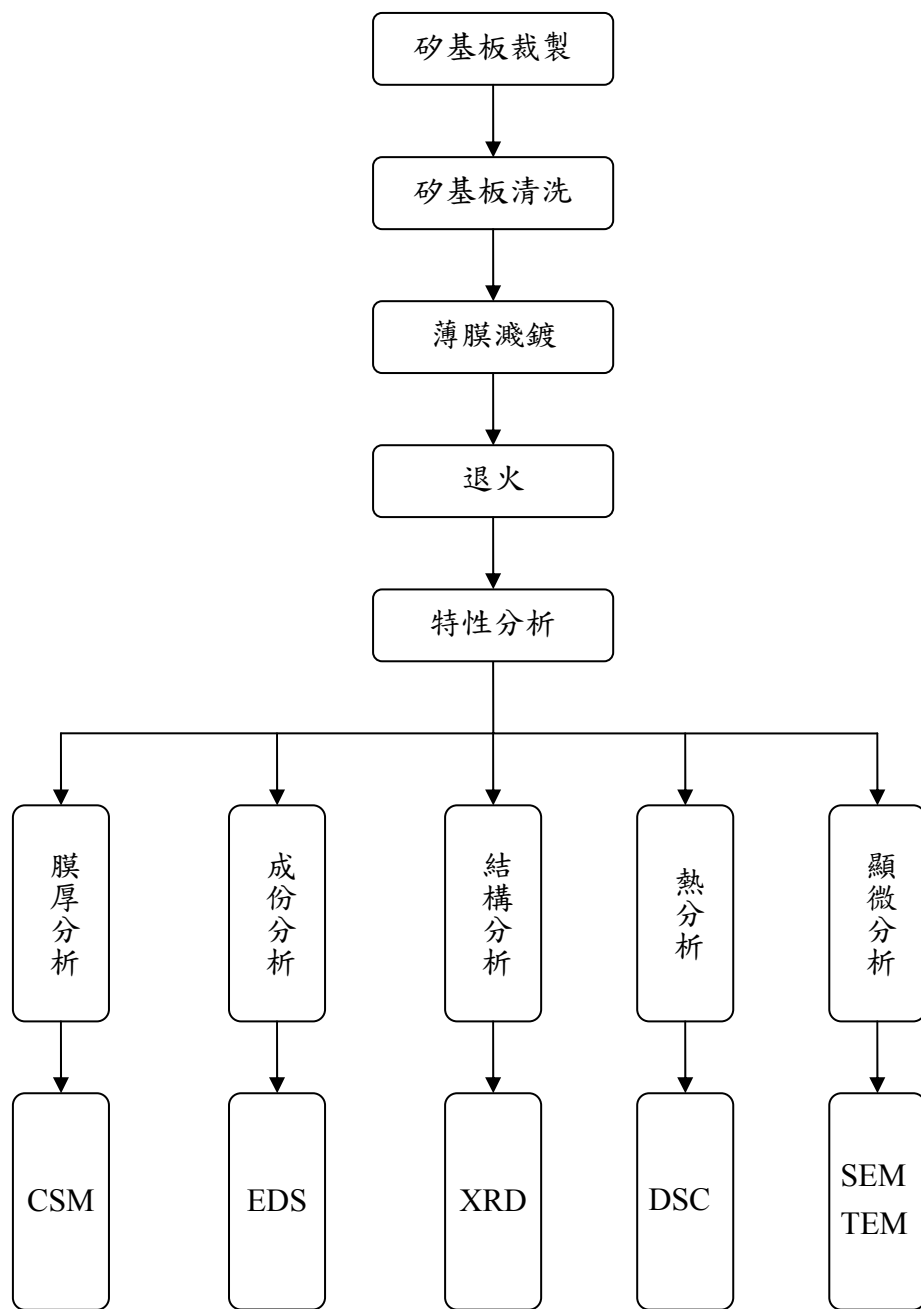


圖 3-1 實驗流程圖

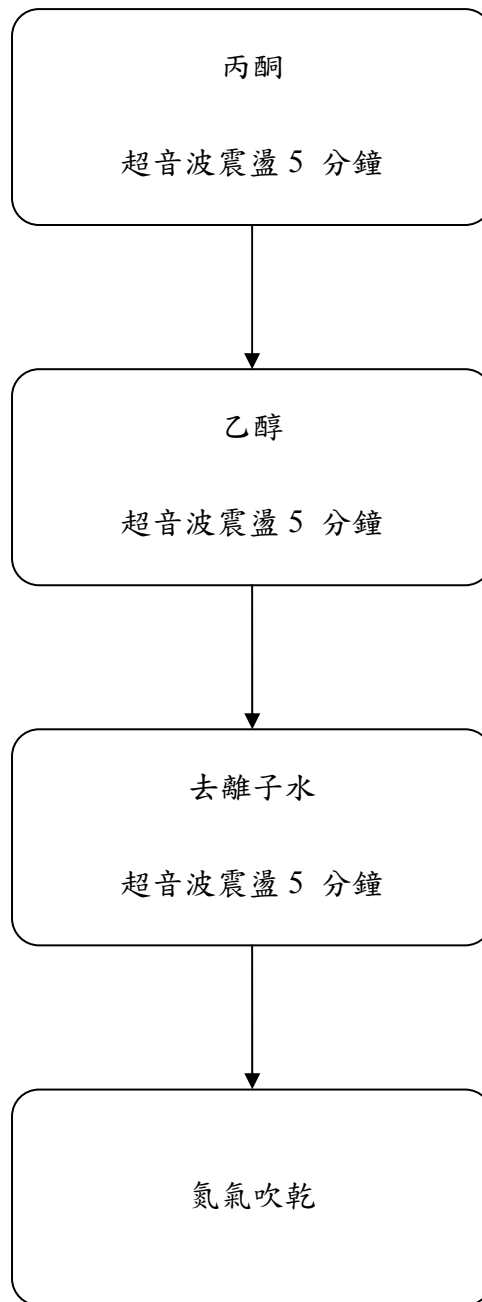


圖3-2 矽基板清洗流程圖

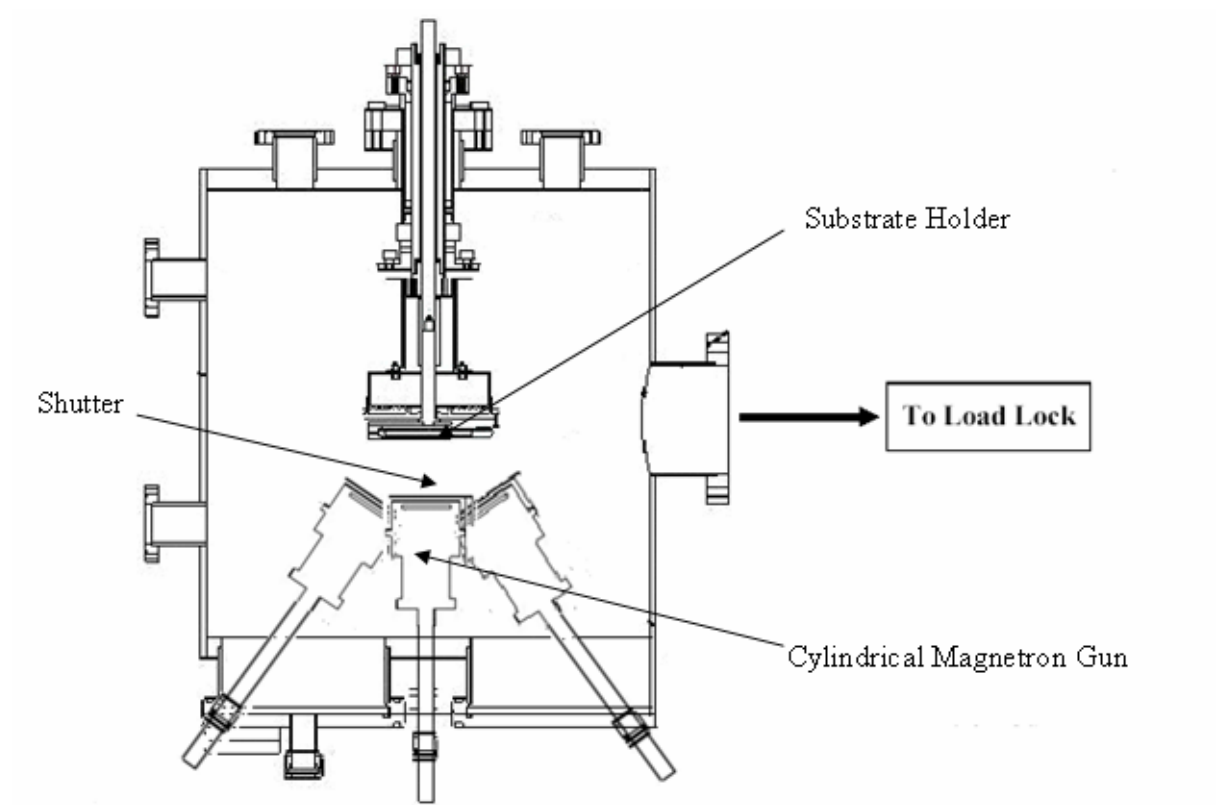


圖 3-3 濺射系統裝置圖

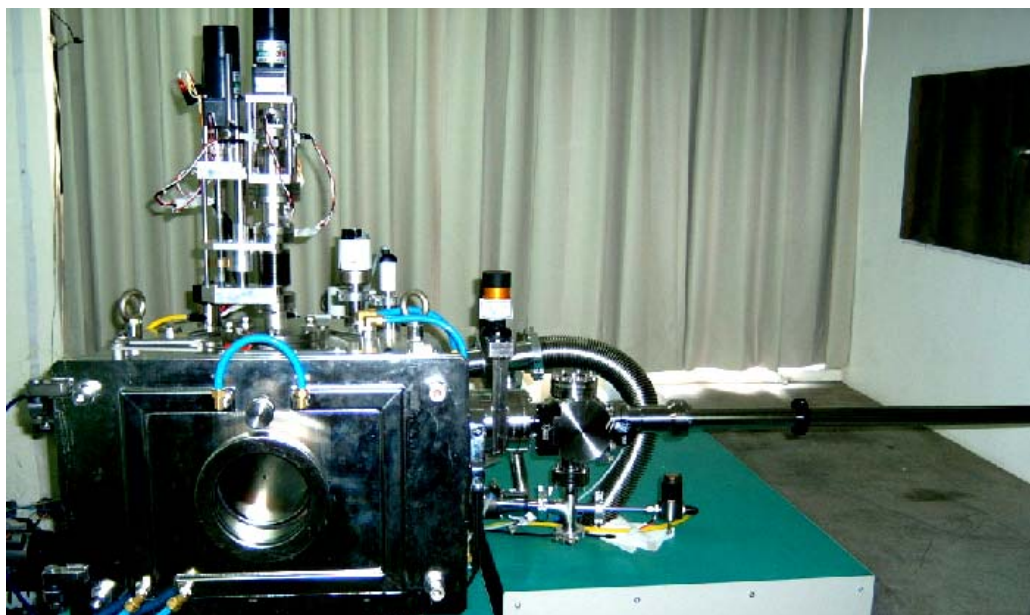


圖 3-4 濺射系統裝置圖



圖 3-5 真空熱處理系統裝置圖



圖 3-6 雷射掃描共軛焦顯微鏡裝置圖



圖 3-7 DSC 熱分析裝置圖

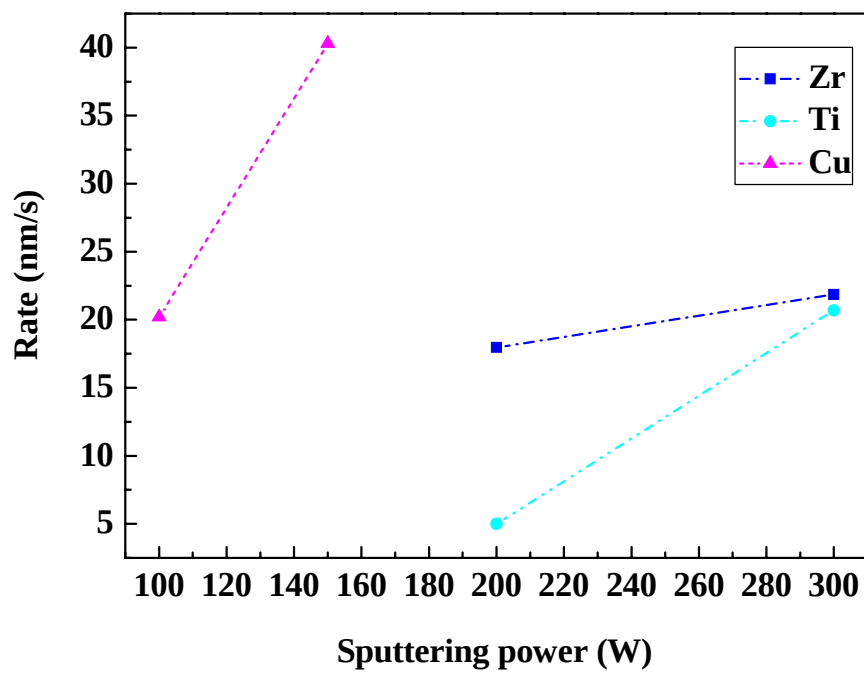


圖 4-1 Zr、Ti、Cu 功率對濺射率之關係圖

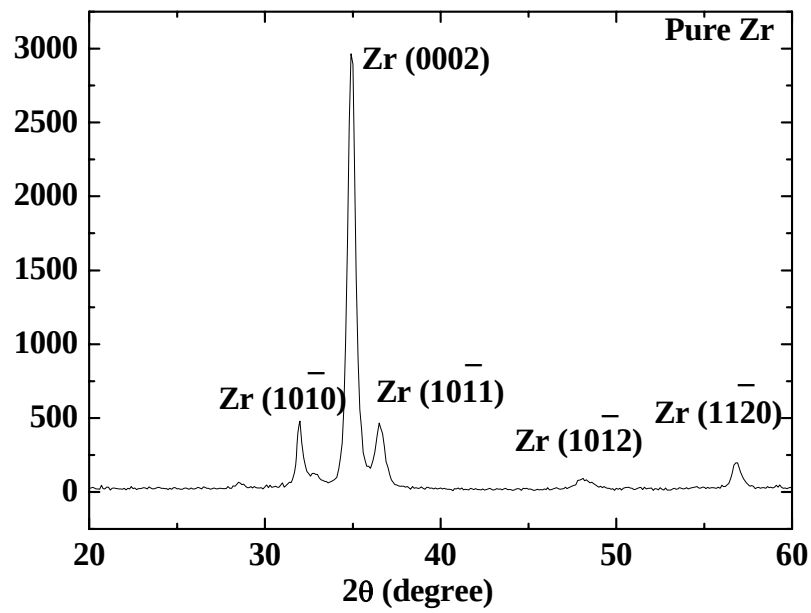


圖 4-2 純 Zr 薄膜之 XRD 結果

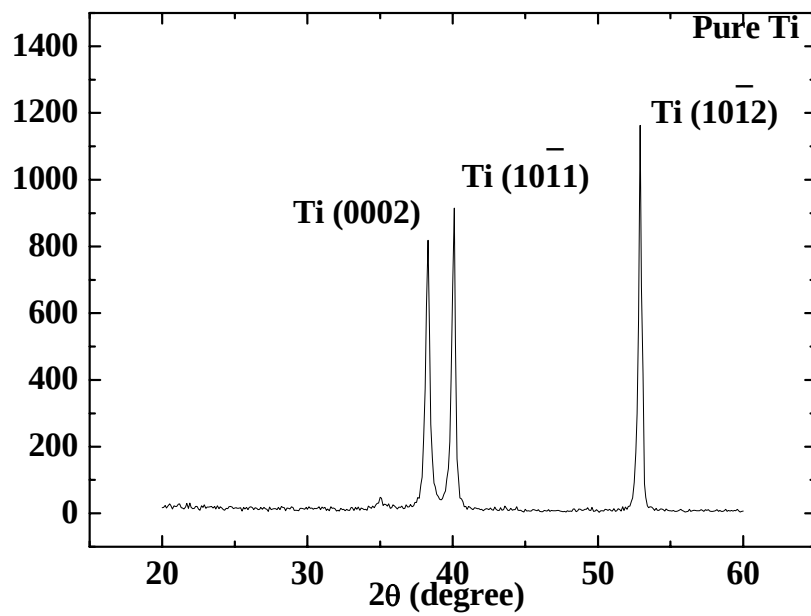


圖 4-3 純 Ti 薄膜之 XRD 結果

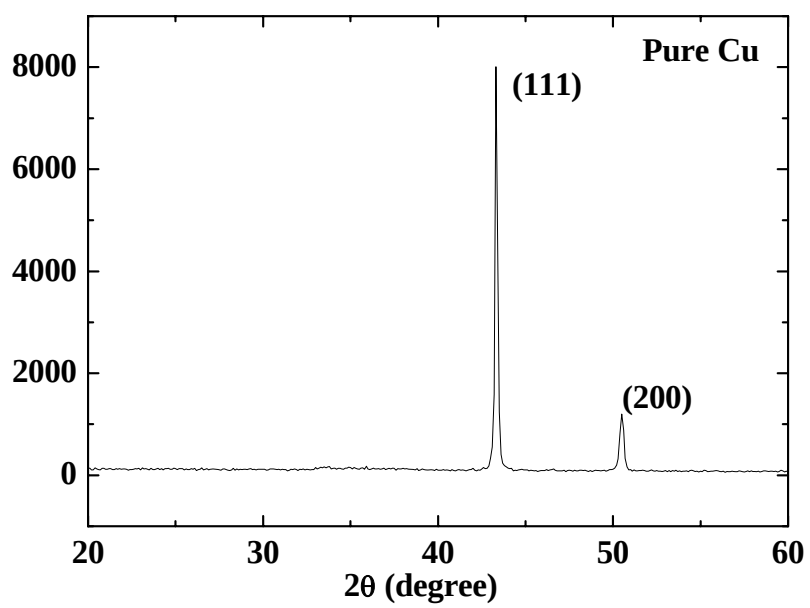


圖 4-4 純 Cu 薄膜之 XRD 結果

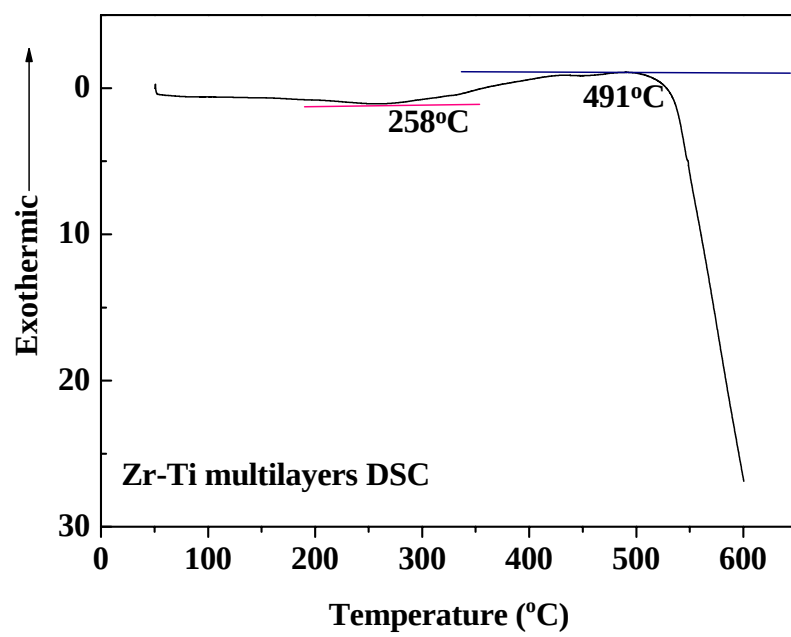


圖 4-5 Zr- Ti 多層膜之 DSC 分析

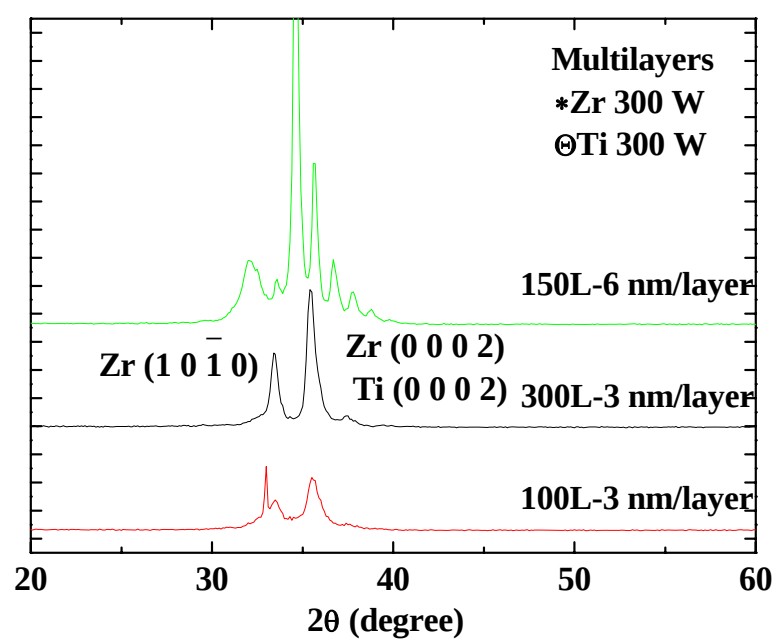


圖 4-6 Zr-Ti 多層膜之 XRD 結果

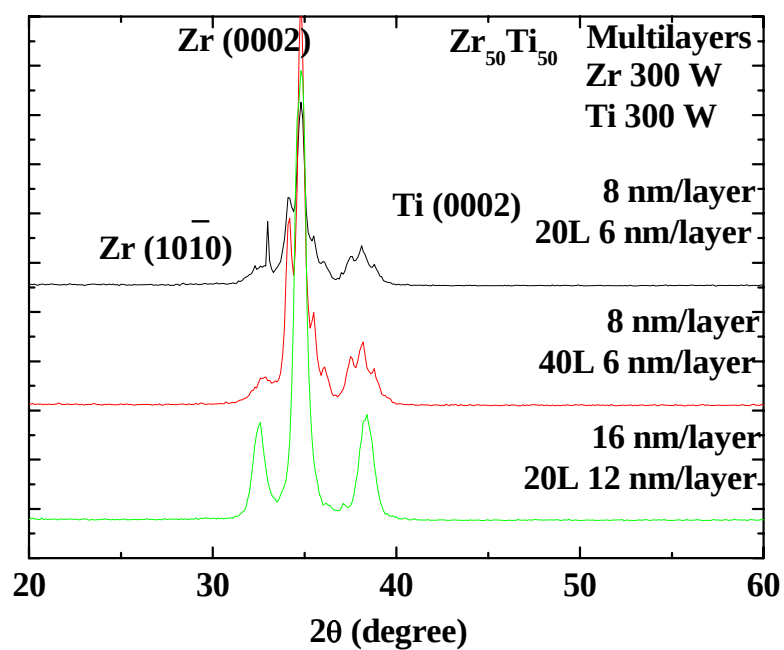


圖 4-7 $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多層膜之 XRD 結果

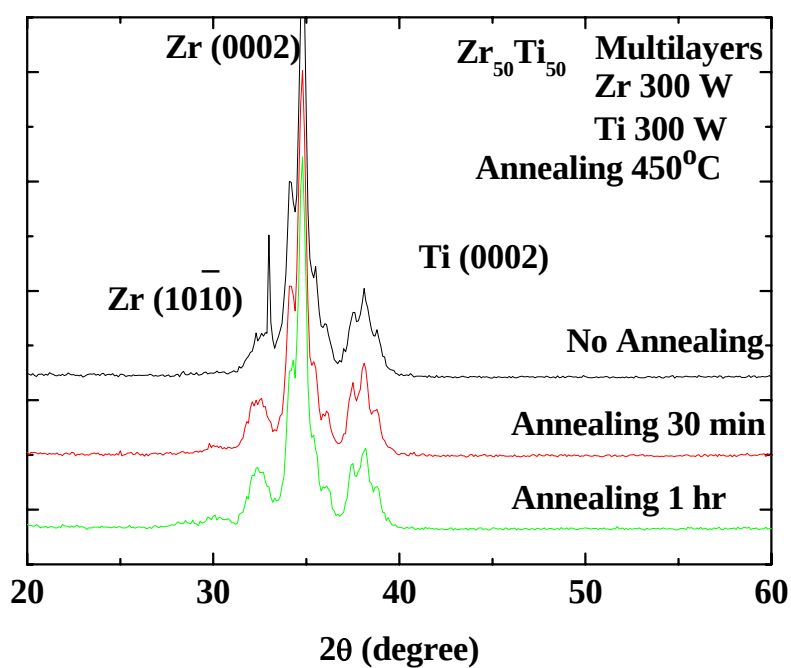


圖 4-8 $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多層膜 450°C 退火後之 XRD 結果

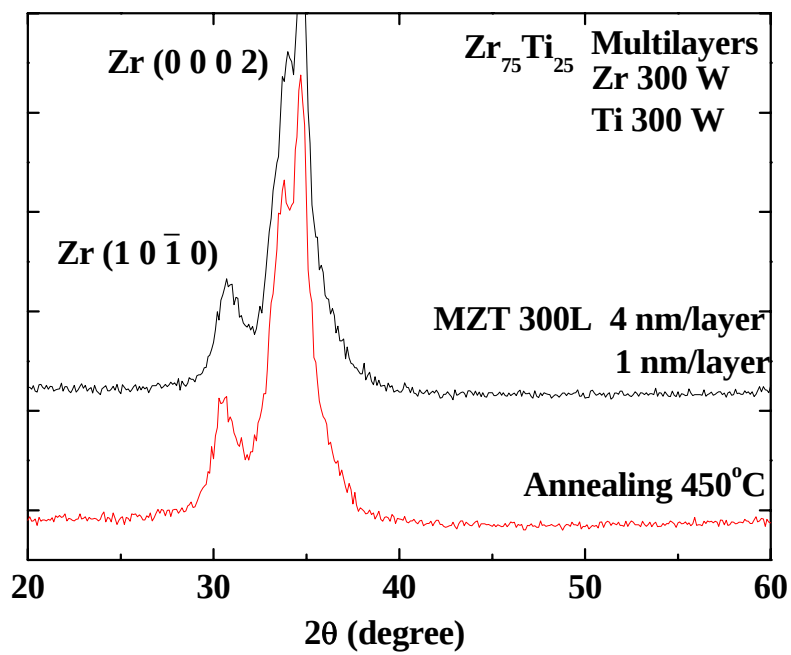


圖 4-9 Zr-Ti 多層膜經於 450°C 退火後之 XRD 結果

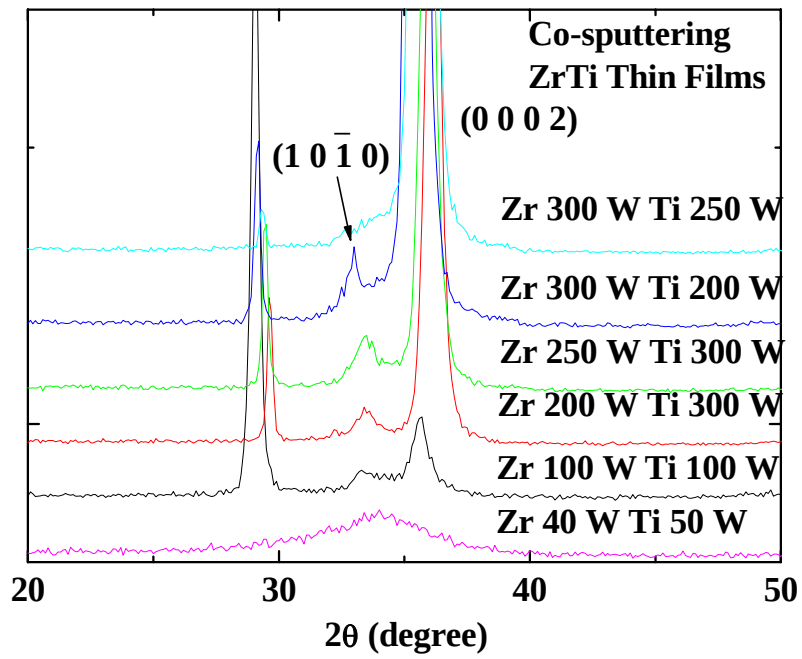


圖 4-10 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果

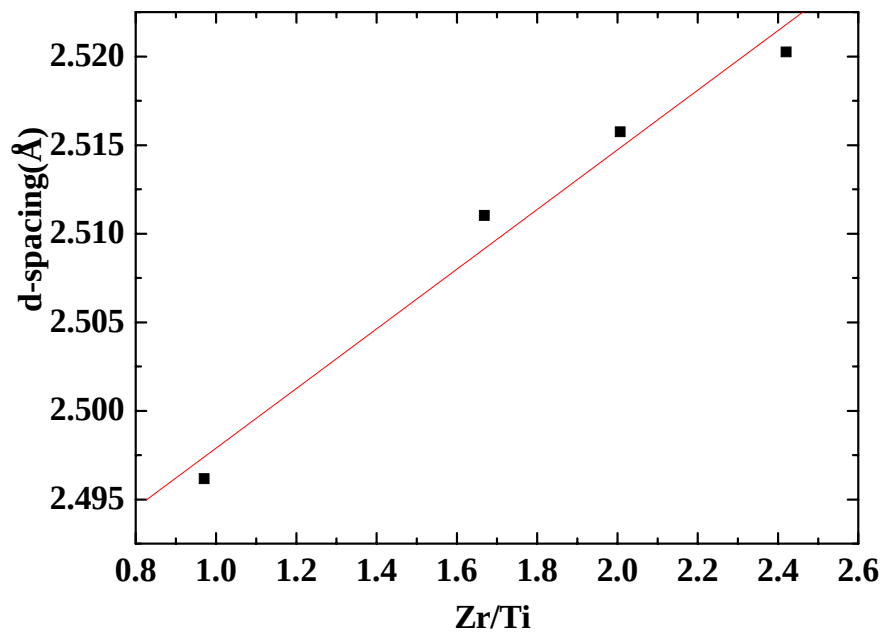


圖 4-11 Zr-Ti 固溶態成份比例與 d-spacing 之關係

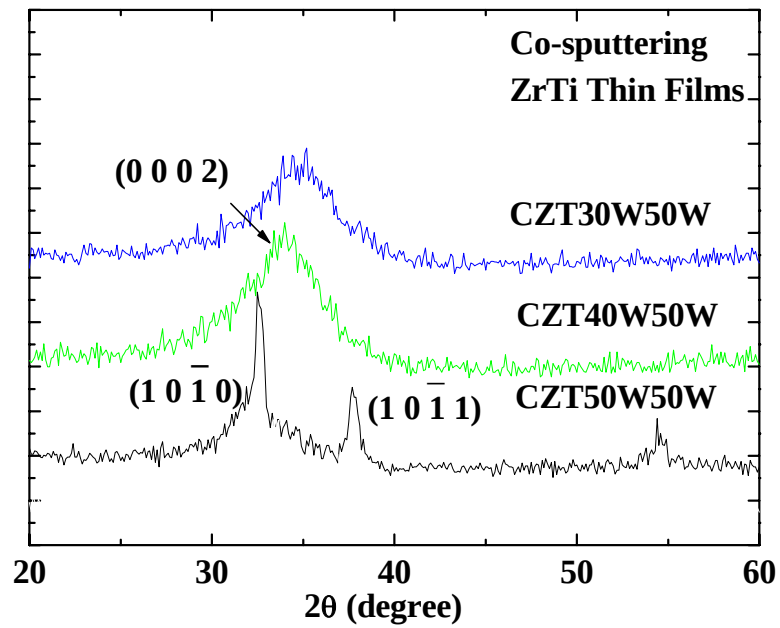


圖 4-12 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果

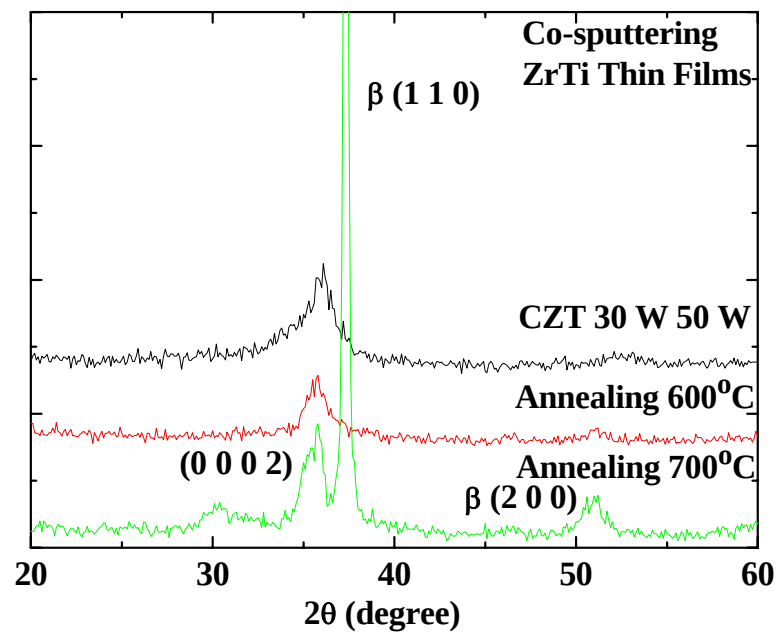


圖 4-13 $\text{Zr}_{54}\text{-Ti}_{46}$ 共濺鍍薄膜於 600 °C 與 700 °C 退火後之 XRD 結果

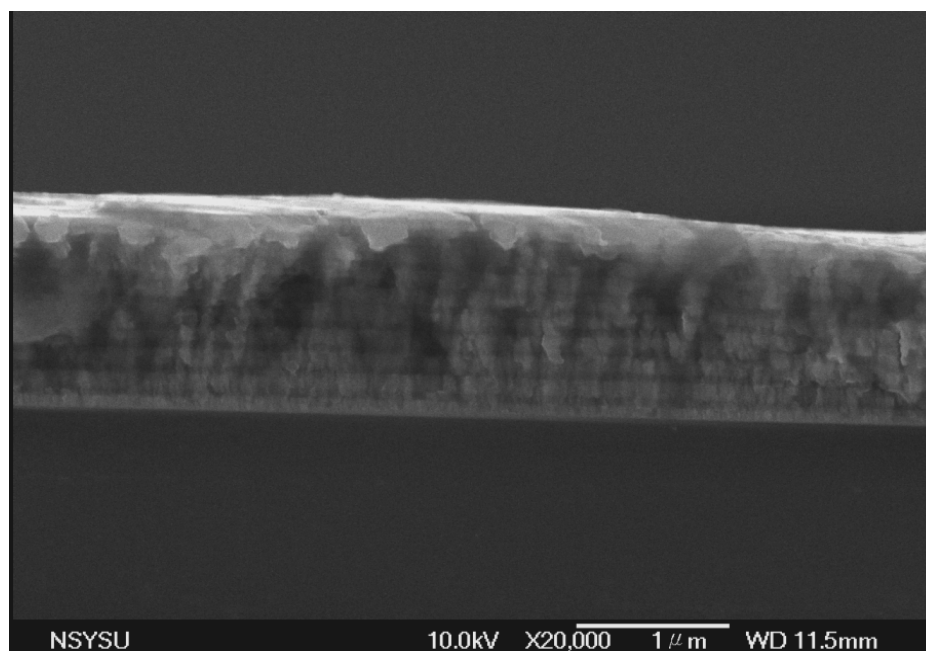


圖4-14 Zr-Ti 多層膜橫截面之 SEM 圖

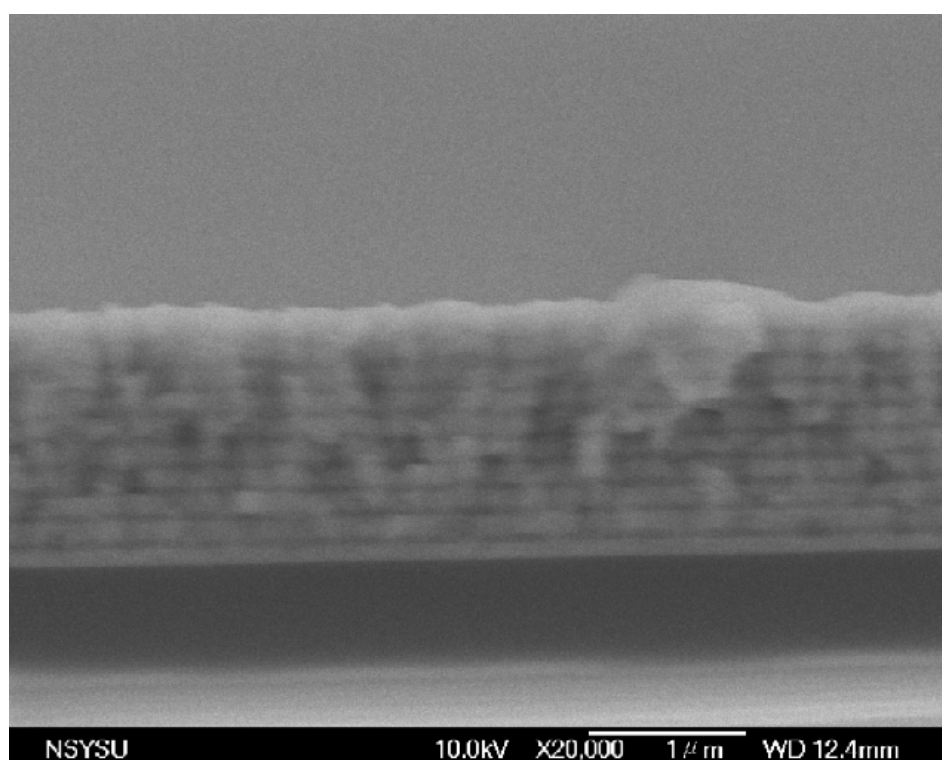


圖4-15 Zr-Ti 多層膜橫截面於 450 °C退火4小時之 SEM 圖

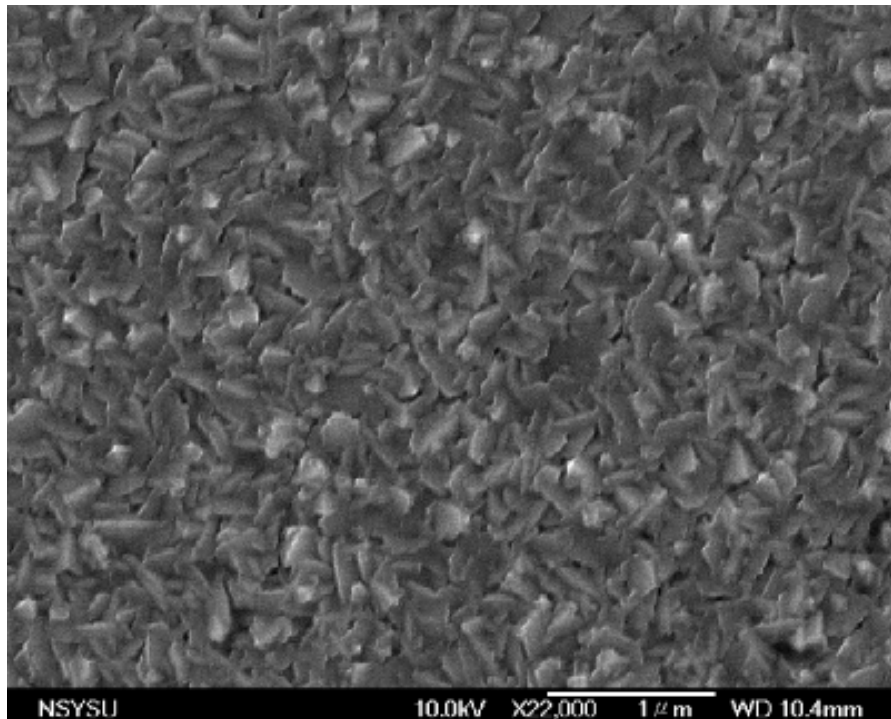


圖4-16 Zr-Ti 多層膜表面之 SEM 圖

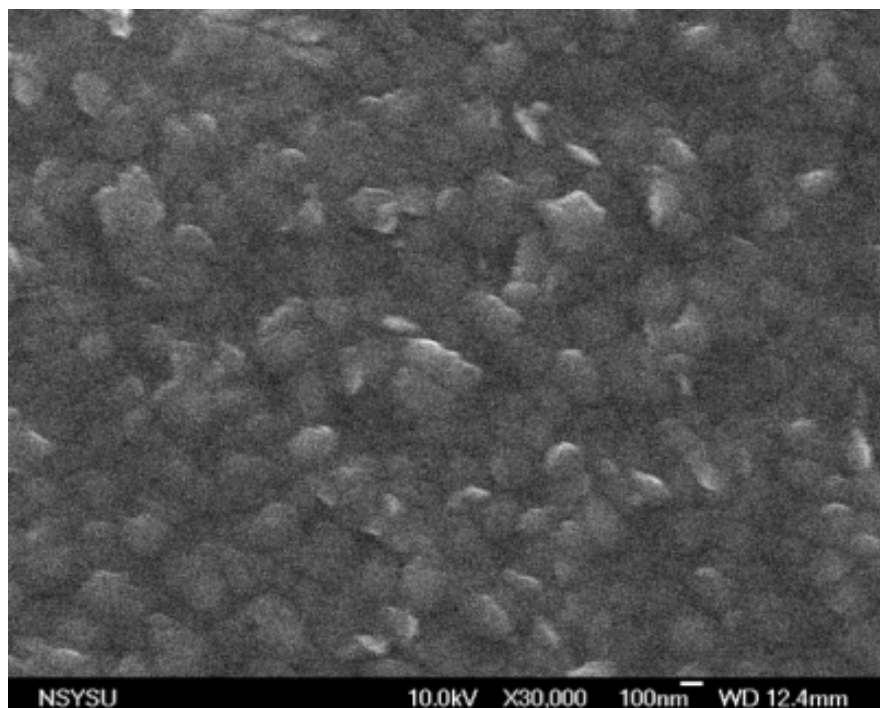


圖4-17 Zr-Ti 多層膜表面於450°C 退火4小時之 SEM 圖

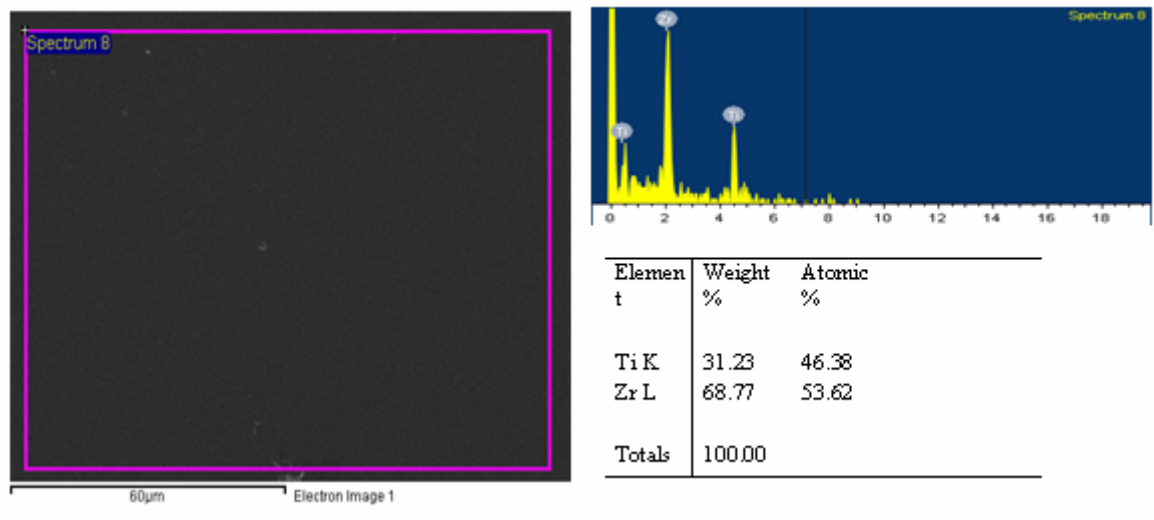


圖4-18 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之EDS成分分析

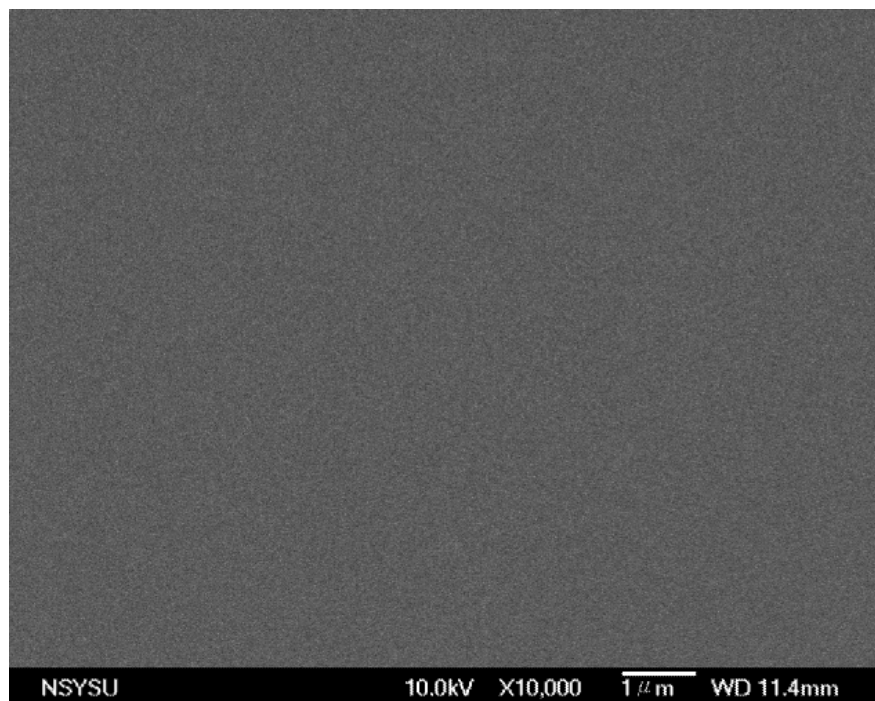


圖4-19 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 SEM-BEI 圖

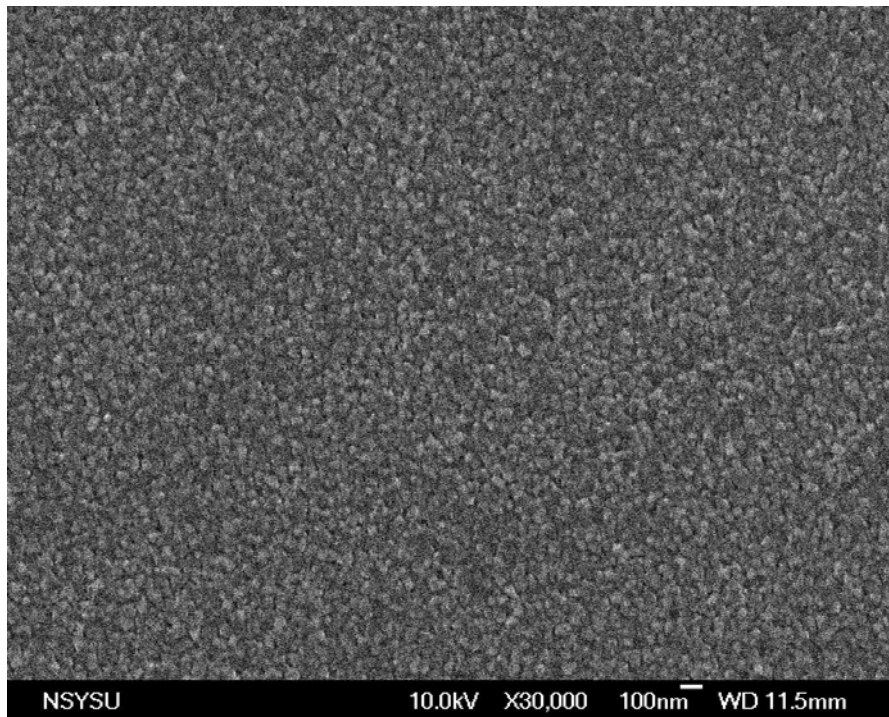


圖4-20 Zr-Ti 共濺鍍薄膜於 600 °C退火4小時之 SEM 圖

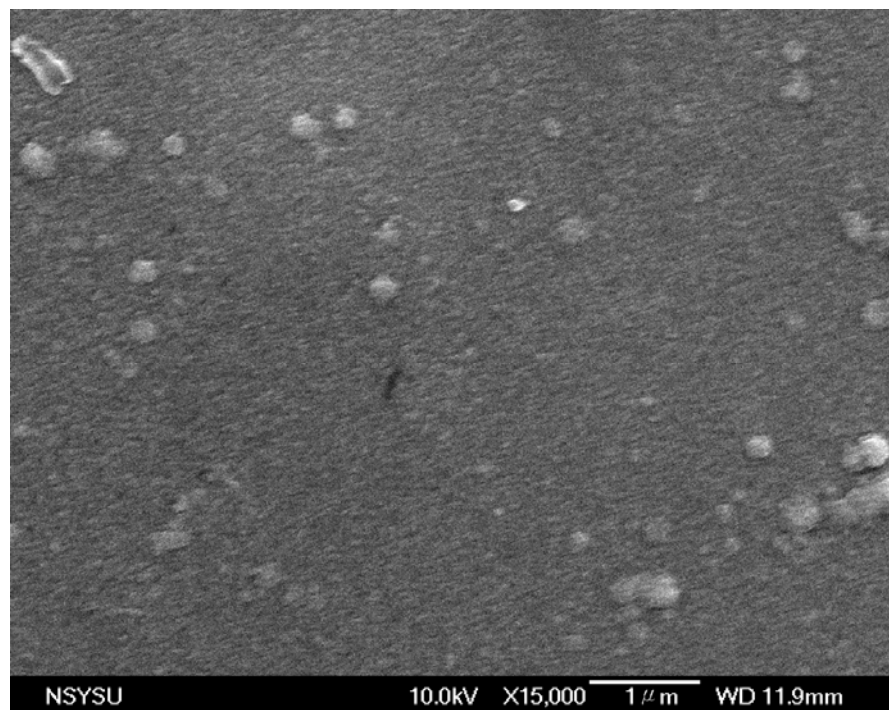


圖 4-21 Zr-Ti 共濺鍍薄膜於 700 °C 退火 4 小時之 SEM 圖

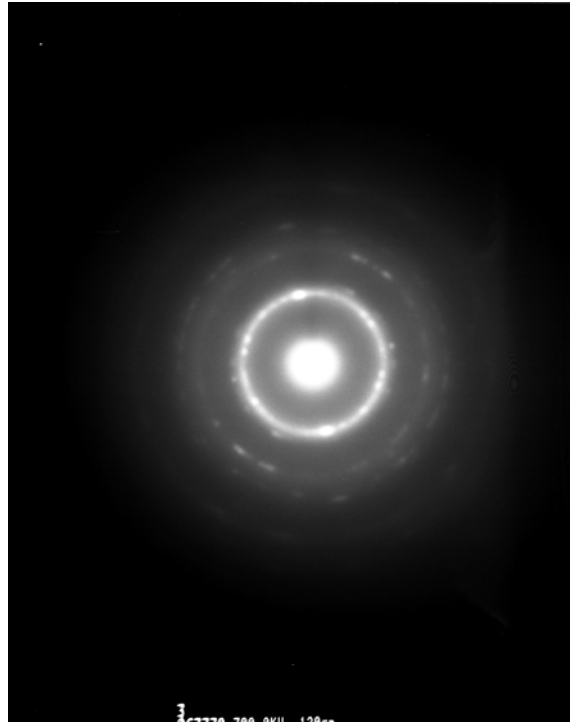


圖 4-22 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 TEM 繞射圖

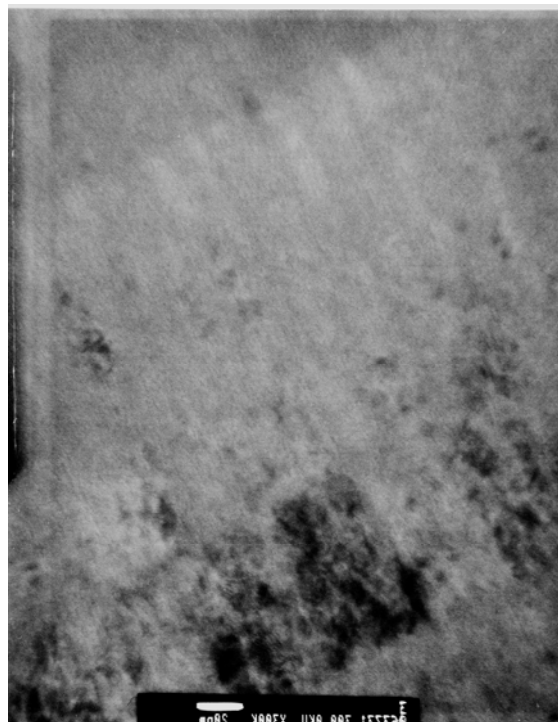


圖 4-23 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 TEM 明視野影像

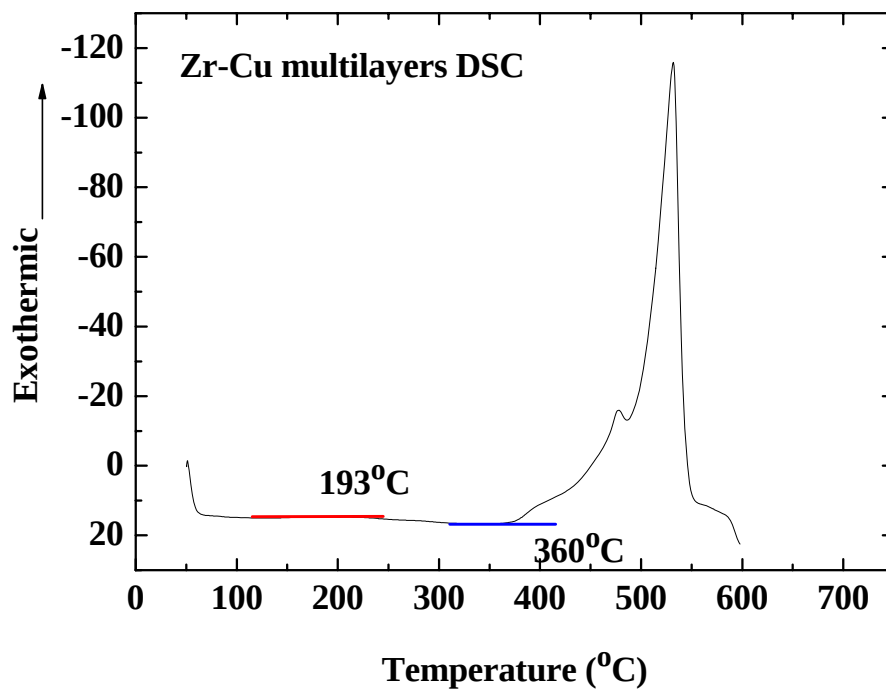


圖4-24 Zr-Cu 多層膜薄膜之 DSC 分析

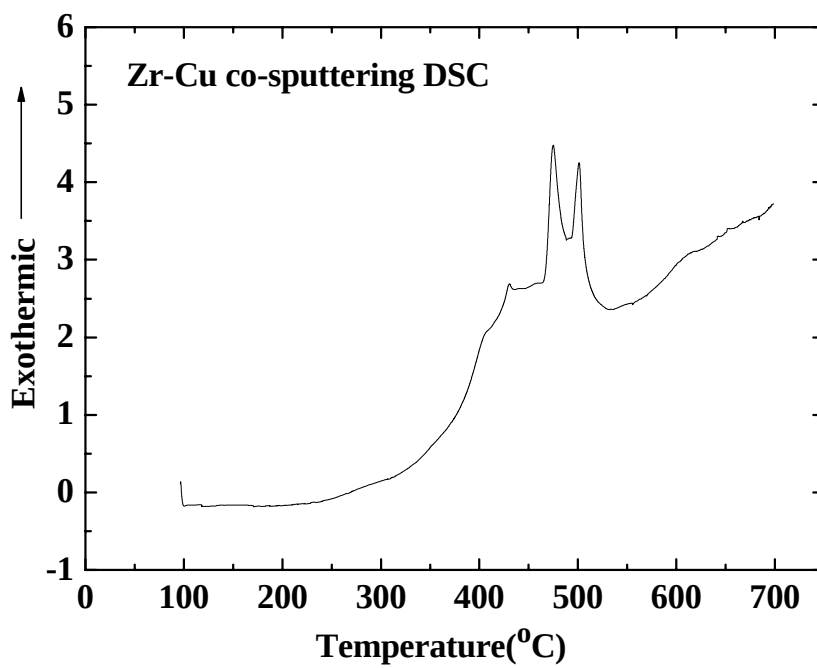


圖 4-25 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 DSC 分析

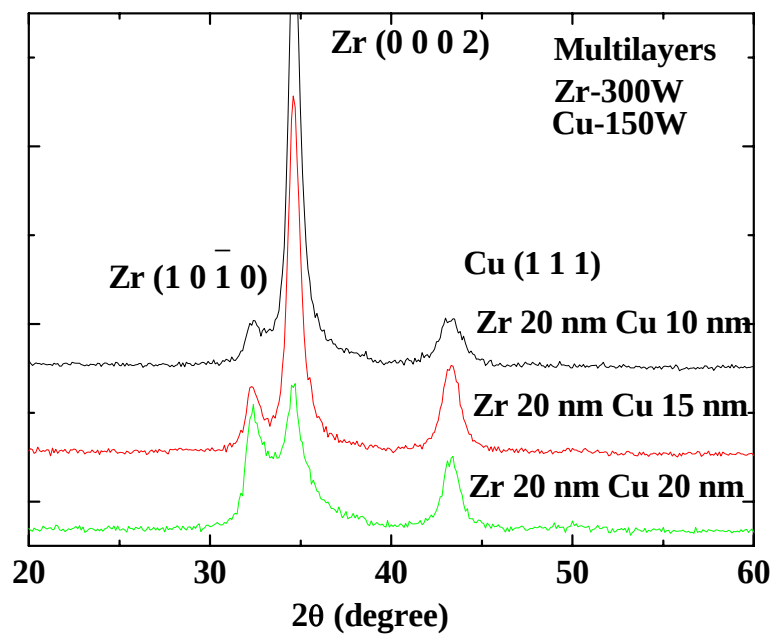


圖 4-26 Zr-Cu 多層膜之 XRD 結果

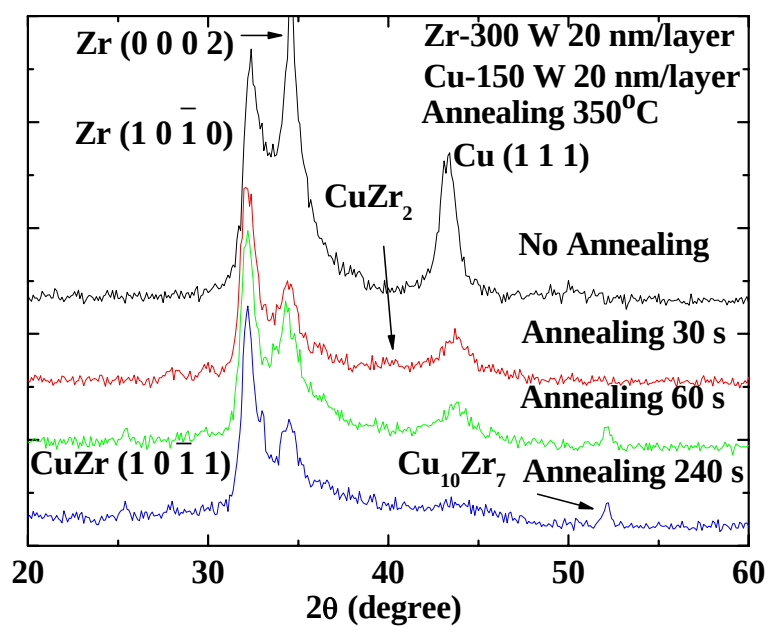


圖 4-27 $\text{Zr}_{33}\text{-Cu}_{64}$ 多層膜於 350 °C 退火後之 XRD 結果

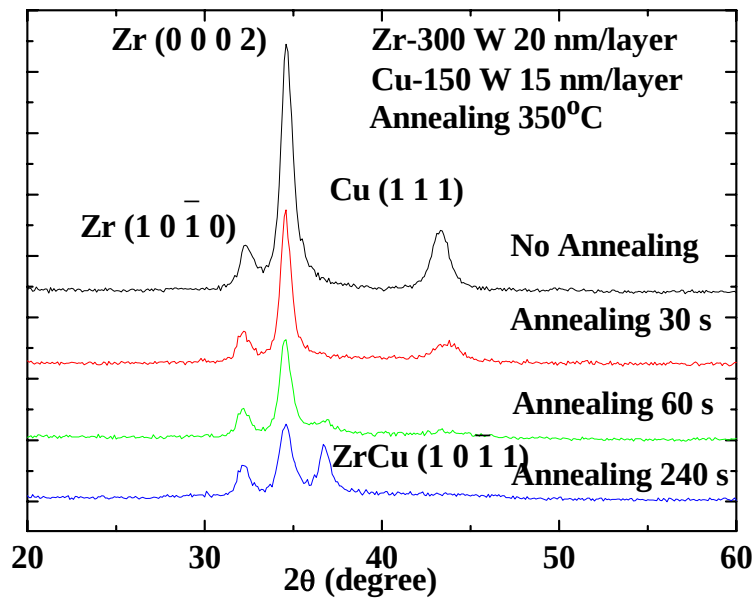


圖 4-28 $\text{Zr}_{40}\text{-Cu}_{60}$ 多層膜於 350°C 退火後之 XRD 結果

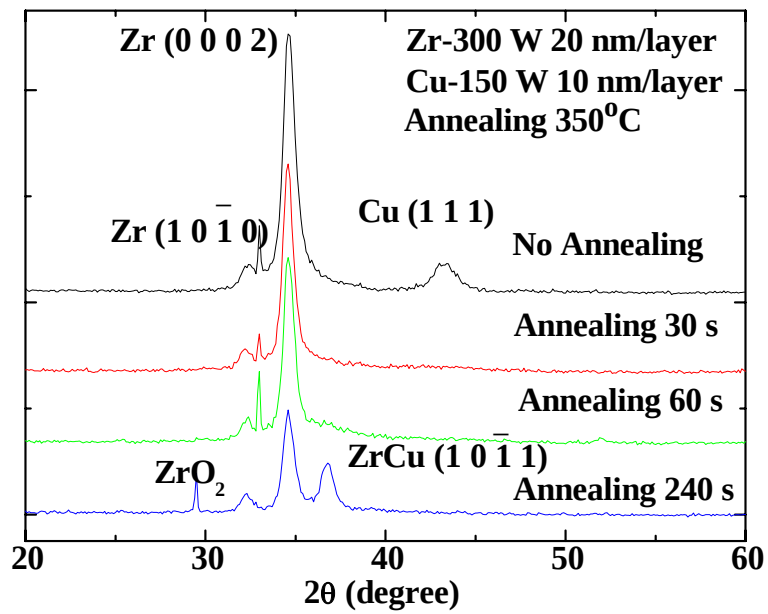


圖 4-29 $\text{Zr}_{50}\text{-Cu}_{50}$ 多層膜於 350°C 退火後之 XRD 結果

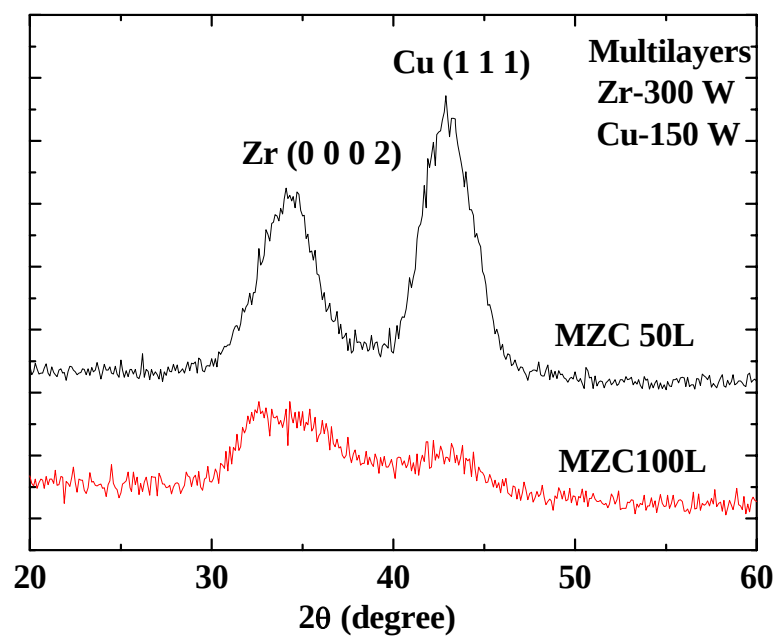


圖 4-30 Zr-Cu 5 nm/layer 多層膜之 XRD 結果

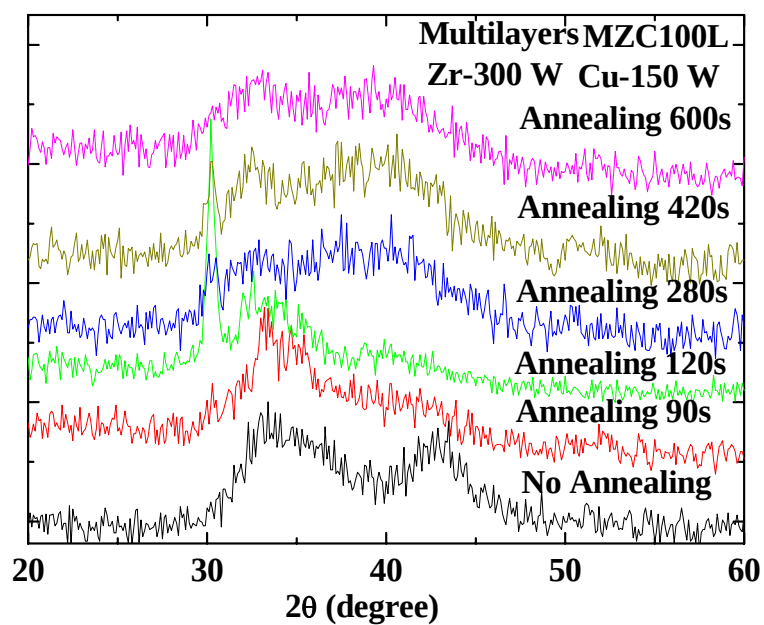


圖 4-31 Zr-Cu 多層膜於 350 °C 退火後之 XRD 結果

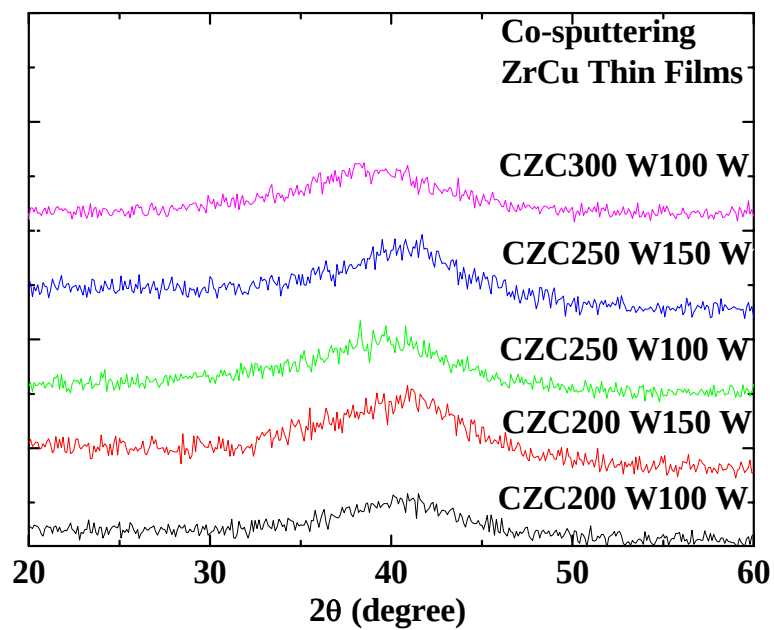


圖 4-32 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 XRD 結果

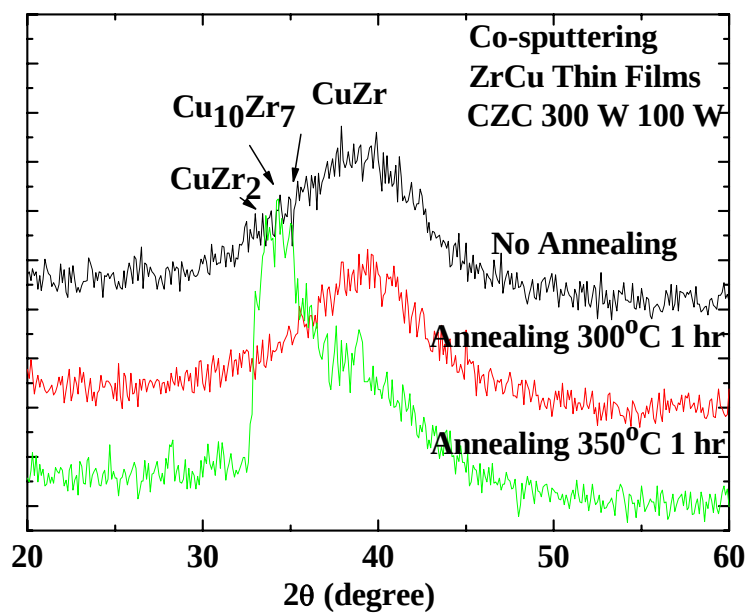


圖 4-33 Zr-Cu 共濺鍍薄膜於 300 °C 或 350 °C 退火後之 XRD 結果

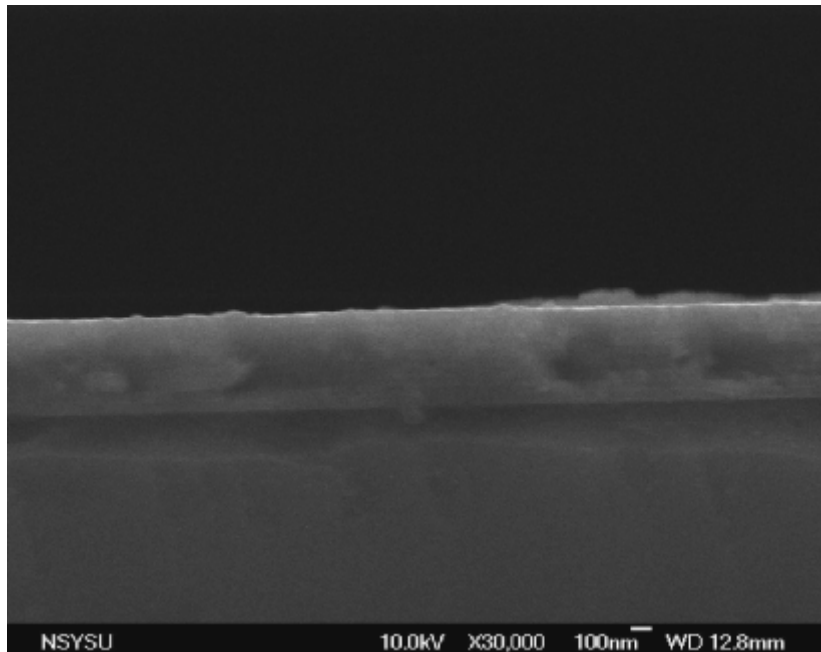


圖4-34 Zr-Cu 多層膜橫截面之 SEM 圖

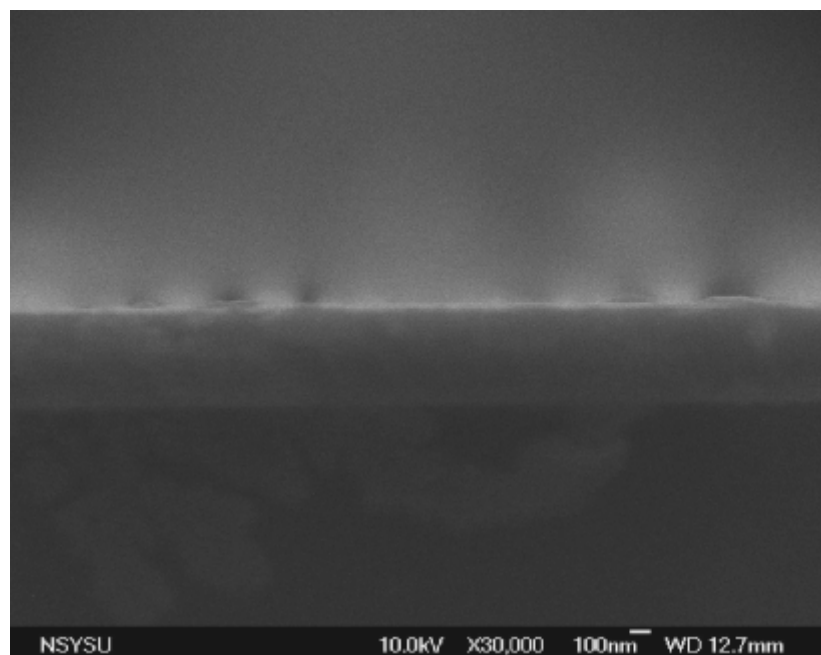


圖4-35 Zr-Cu 多層膜橫截面經350°C 退火5分鐘之 SEM 圖

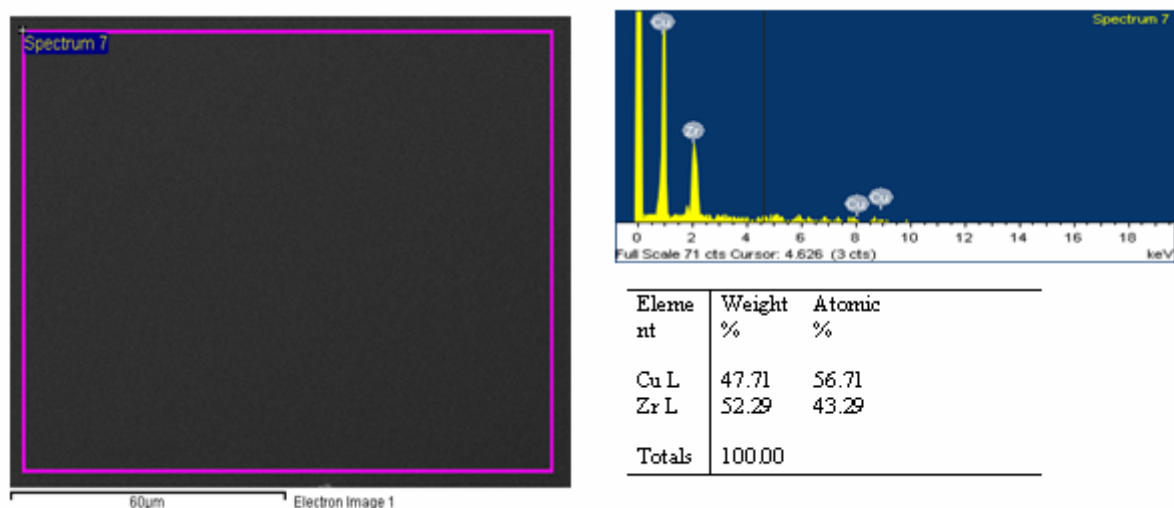


圖4-36 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 EDS 成分分析

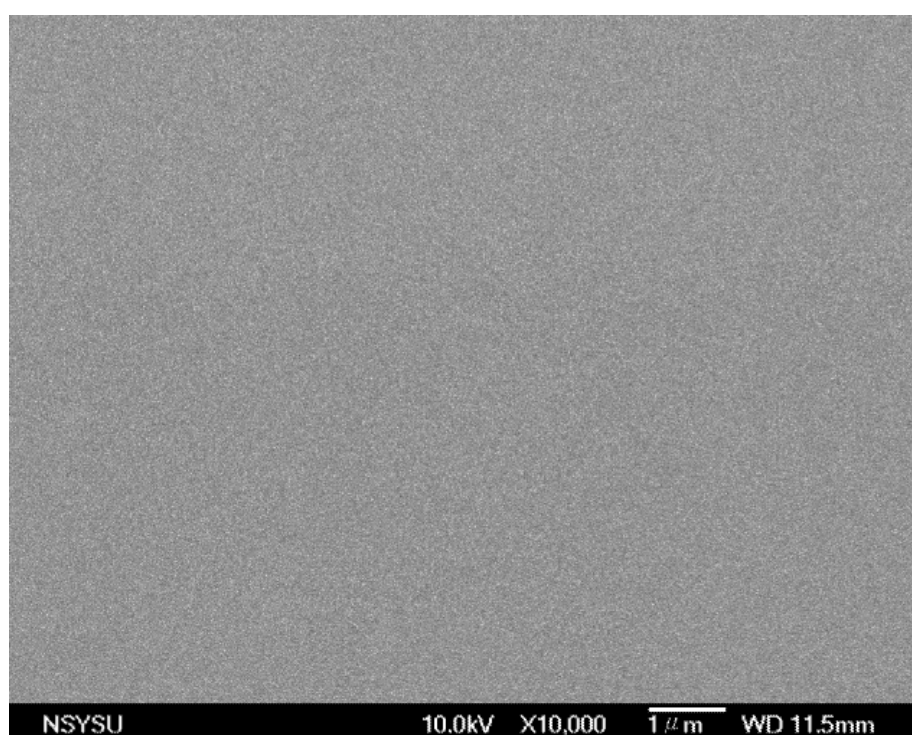


圖4-37 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 SEM-BEI 圖

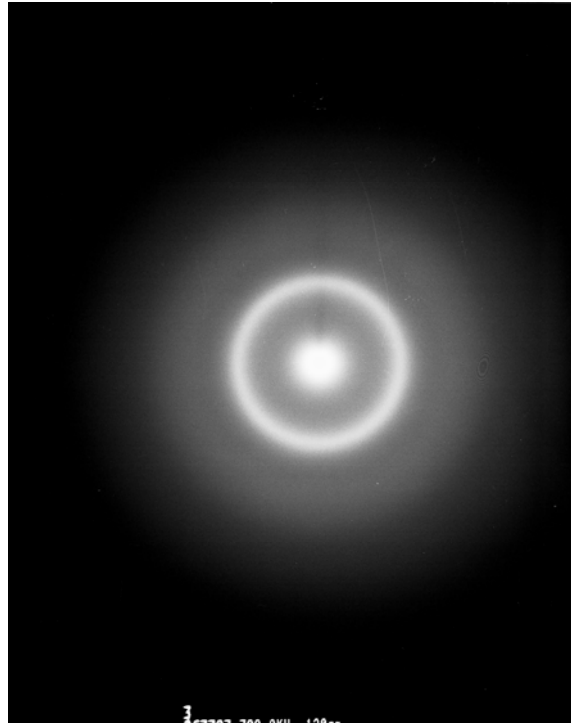


圖 4-38 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 TEM 繞射圖



圖 4-39 Zr-Cu 共濺鍍薄膜之 TEM 明視野影像

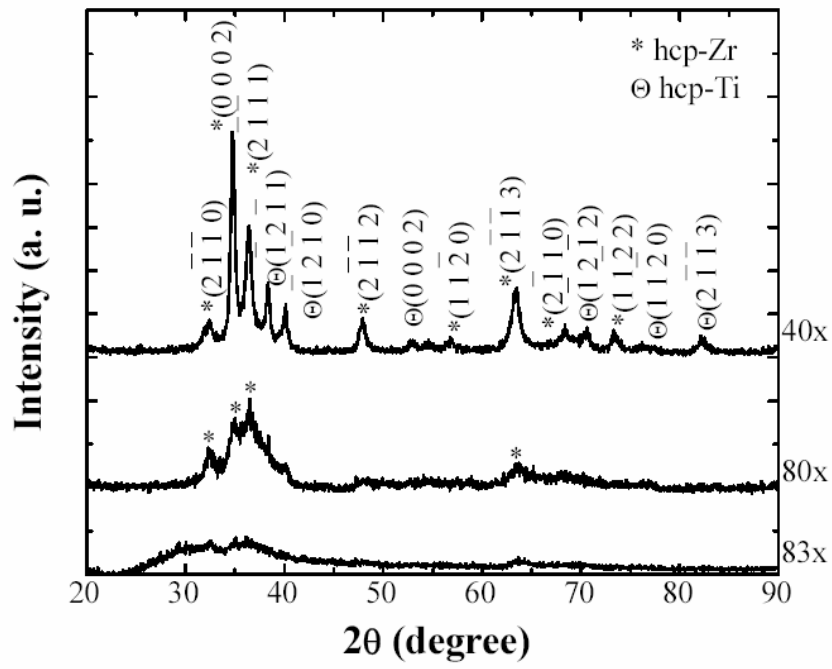


圖5-1 $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 累積滾壓接合法之X光繞射圖

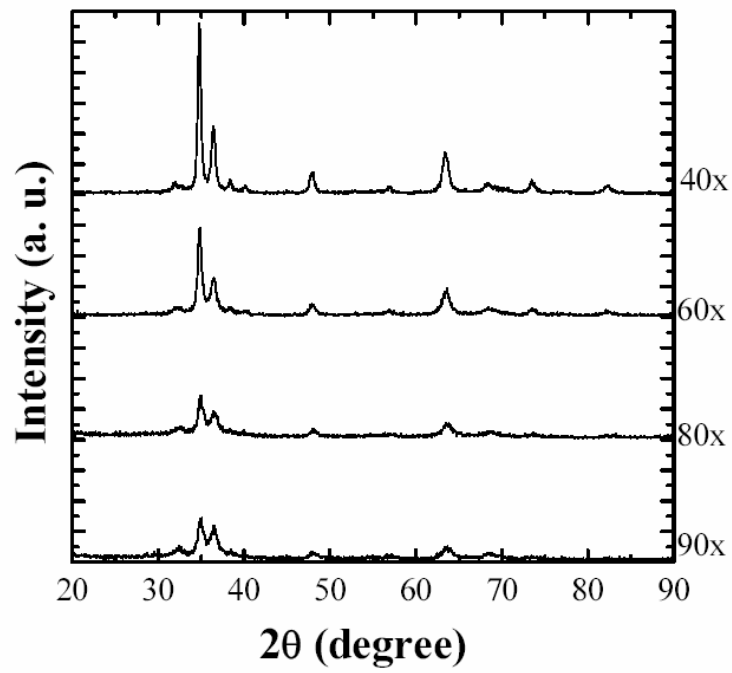


圖 5-2 $\text{Zr}_{75}\text{Ti}_{25}$ 累積滾壓接合法之 X 光繞射圖

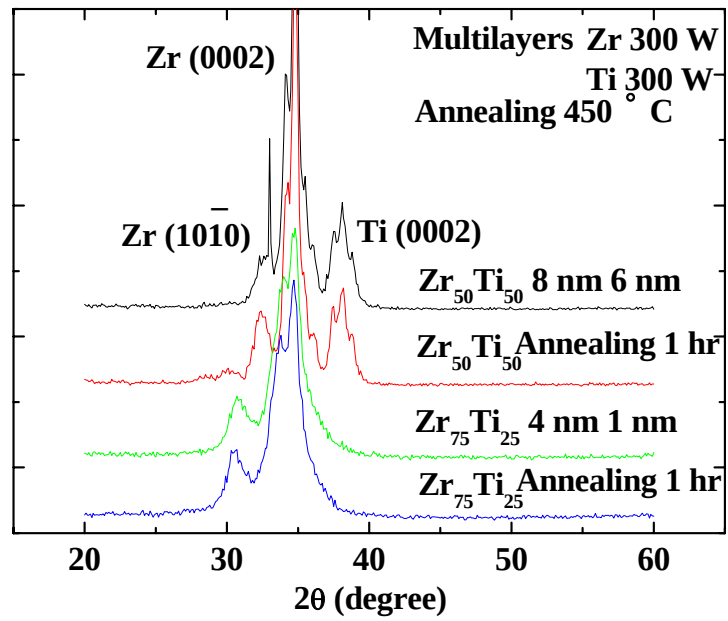


圖5-3 Zr-Ti 多層膜之 XRD 繞射圖

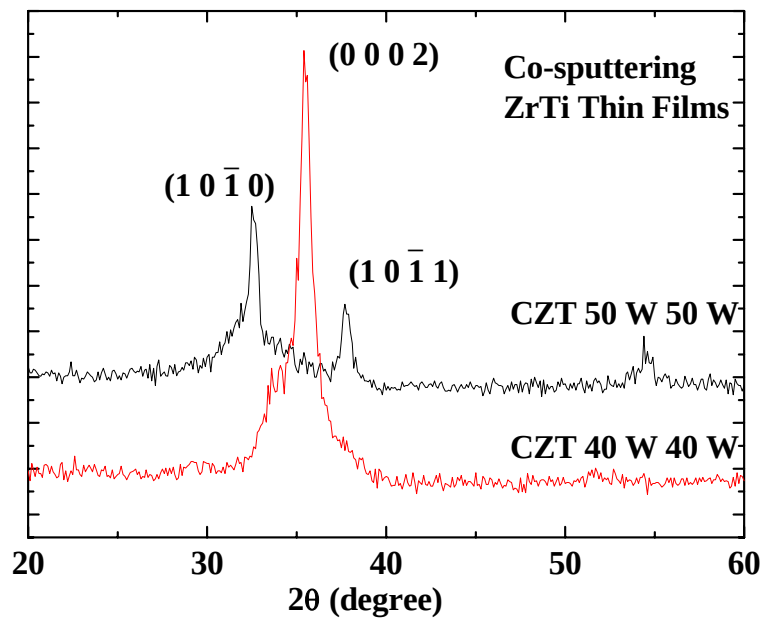


圖 5-4 Zr-Ti 共濺鍍薄膜之 XRD 結果

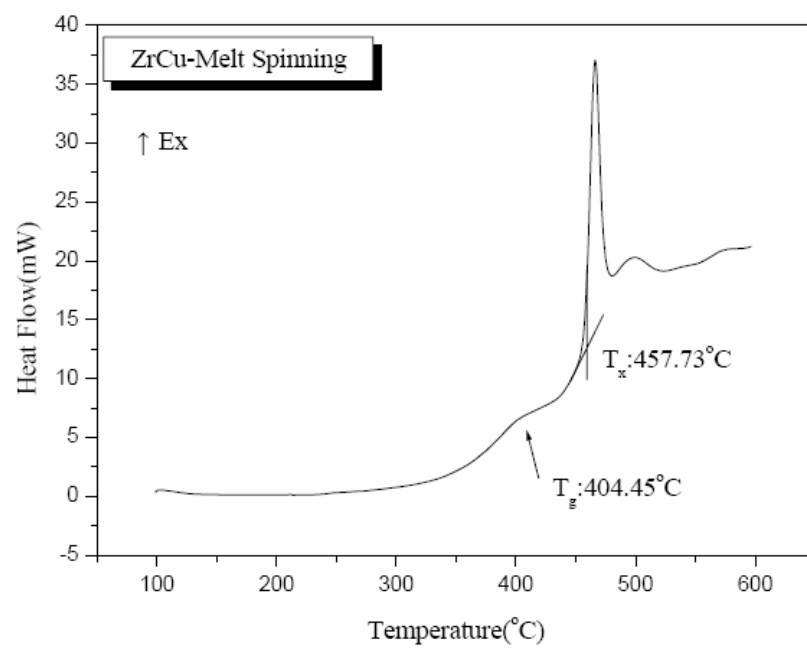


圖5-5 熔液噴旋法之 Zr-Cu 非晶質合金之 DSC 分析

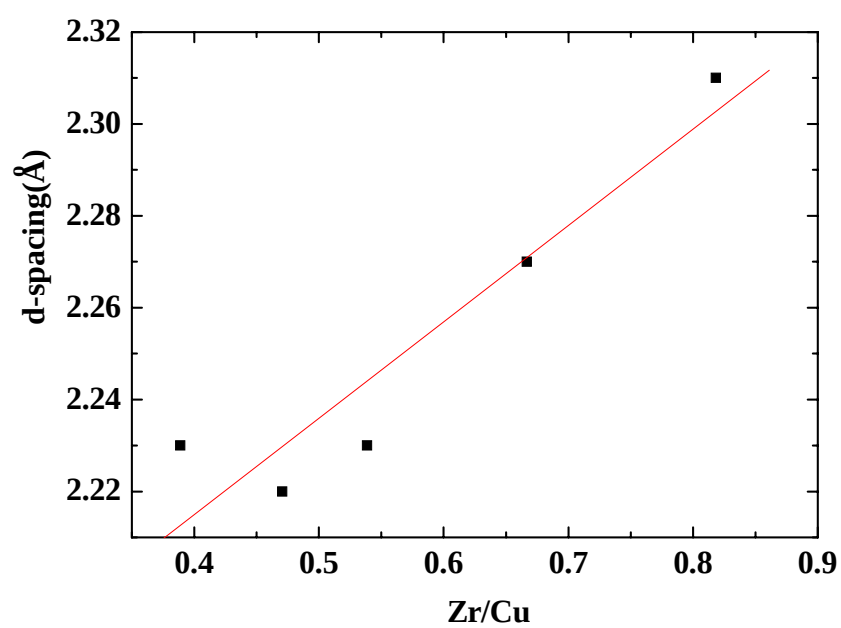


圖 5-6 Zr-Cu 成份比例與 d-spacing 之關係