

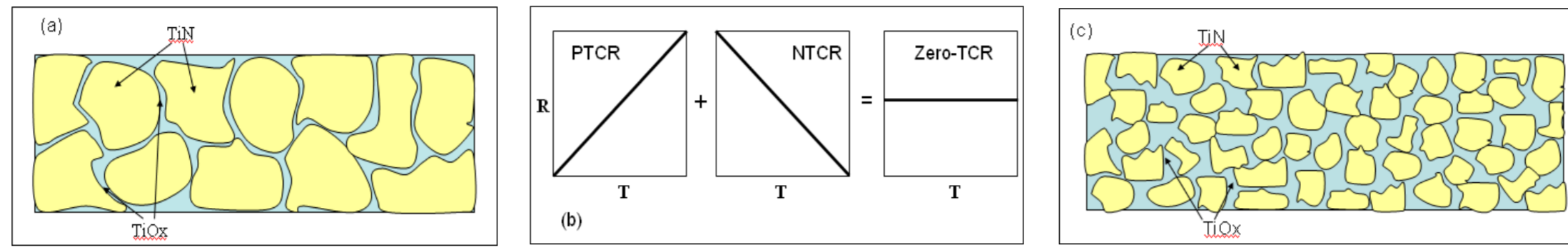


# 材料工程系專題製作成果報告

題目：TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜電阻與溫度特性研究及檢測設備製作開發  
 學生：劉謹豪  
 指導教授：盧榮宏 老師  
 畢業級別：四技部(2008級)

## 簡

利用反應式磁控濺鍍法控制金屬性TiN與半導體性TiO<sub>x</sub>的複合結構薄膜，進而操控薄膜電阻與溫度之特性變化。預期將製作出電阻不隨溫度變化的Zero-TCR(Temperature Coefficient of Resistance)複合結構薄膜與電阻隨溫度劇烈變化的High-TCR複合結構薄膜。如圖一(a)，以半導體性的TiO<sub>x</sub>包覆金屬性TiN，或者TiO<sub>x</sub>與TiN互相混合。由於TiN的電阻會隨溫度增加而上升(正的電阻溫度係數，PTCR)，而TiO<sub>x</sub>則是電阻隨溫度上升而下降(負的電阻溫度係數，NTCR)，於是兩種材料串聯並聯的狀況可以互相牽制而造成Zero-TCR，圖一(b)。



圖一、(a) TiN與TiO<sub>x</sub>在薄膜中結構示意圖，(b) 產生Zero-TCR原理概念，(c)High-TCR薄膜結構示意圖。

當TiO<sub>x</sub>比例多到一定程度以上時，如圖一(c)，NTCR的影響會大於PTCR，將可能造成電阻對溫度有劇烈變化的特性。

同時，建立薄膜電阻對溫度特性的自動量測系統，利用此量測系統，可量測近零溫度係數的薄膜電阻及熱敏薄膜電阻的電阻溫度特性。本研究顯示，在反應式磁控濺鍍中固定氬氣氮氣流量，當O<sub>2</sub>流量在0.6 sccm ~ 0.8 sccm之間時，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜的電阻溫度係數(Temperature Coefficient of Resistance, TCR)會趨近於零，並且依流量的增加造成薄膜的TCR由正值變為負值；而當O<sub>2</sub>流量在1.5 sccm以上時，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜的XRD繞射結果呈現非晶相，同時電阻對於溫度的特性曲線也產生急劇變化現象；當O<sub>2</sub>流量增加至2.7 sccm時，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜的TCR可高達數萬ppm/°C，已經達到市售熱敏電阻的元件規格要求。

由於可以自由控制TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜電阻TCR的變化，對於薄膜電阻近零溫度係數的特性可應用於電流感測元件；對溫度敏感度高的薄膜特性則可以應用於溫度感測元件；TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜，依不同製程狀況而調控薄膜的TCR，此將有利於薄膜整合電路的設計製作。

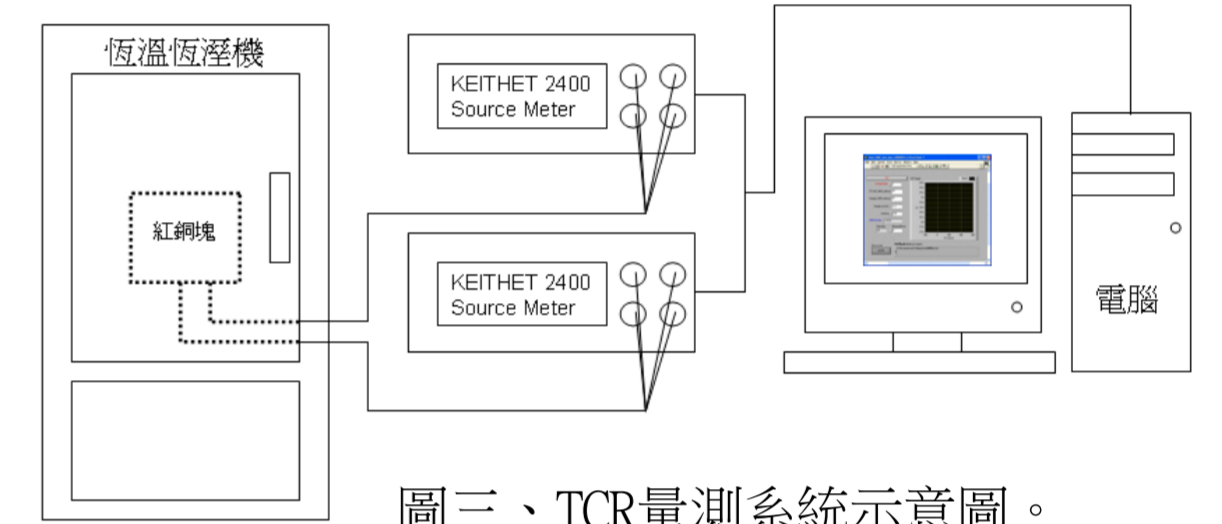
## 介

## 儀器設備

將試片放置於紅銅塊所組裝成的容器中，以恆溫恆溼機提供冷熱源(恆溫恆溼機：泰琪 MHU-150ASa)，藉由電腦、LabVIEW(7.1版)、兩台可程式電錶(KEITHLEY 2400 Source Meter)及四點探針治具(圖二)實現自動量測系統(圖三)。以及XRD檢測其成分。



圖二、四點探針治具。



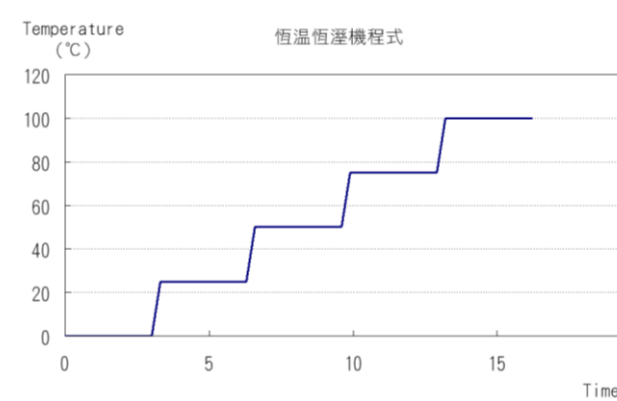
圖三、TCR量測系統示意圖。

## 方法步驟

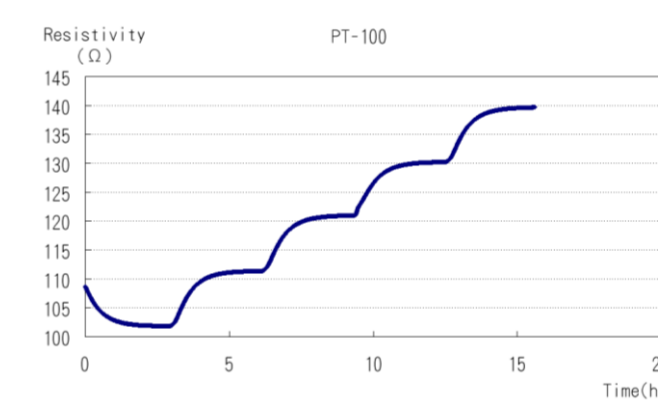
首先確認白金溫度計PT-100所顯示的電阻與溫度關係，將PT-100放入恆溫恆溼機中，將溫程式設定為如圖四，而以四點探針方式測量PT-100，其數據如圖五。再將此圖取微分可以找出溫度平衡點的位置，再以這些位置繪製R-T圖，圖六。如此得知PT-100電阻與溫度的關係，以用來測量待測物溫度。TCR (Temperature Coefficient of Resistance) 計算方式：在一特定溫度中，電阻對溫度的變化率與在該溫度的電阻值之比，本實驗取25°C、70°C兩點計算。

$$TCR = 1000000 \times (\Delta R) / (R \times \Delta T) \quad (\text{單位: ppm}/^\circ\text{C})$$

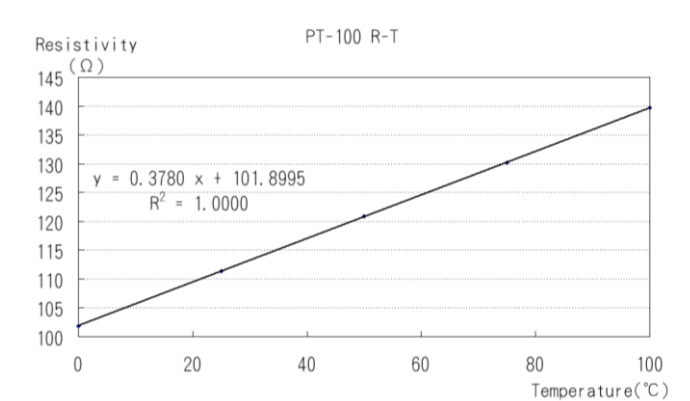
$\Delta R$ : 70°C 電阻值減25°C 電阻值。  
 $R$ : 70°C 電阻值與25°C 電阻值的平均值。  
 $\Delta T$ : 45°C (70°C - 25°C)。



圖四、恆溫恆溼機溫度設定。



圖五、白金溫度計PT-100電阻值。



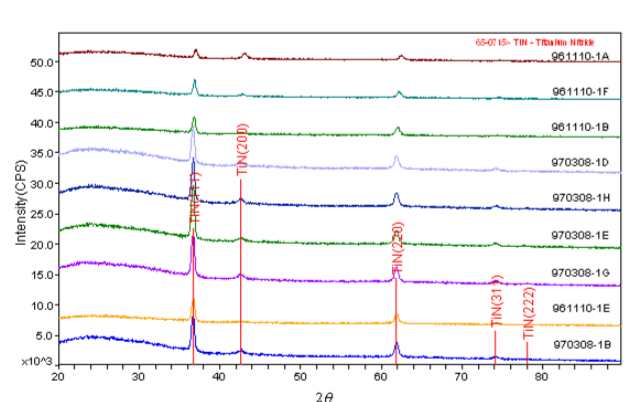
圖六、白金溫度計PT-100電阻值與溫度的關係圖。

## 研

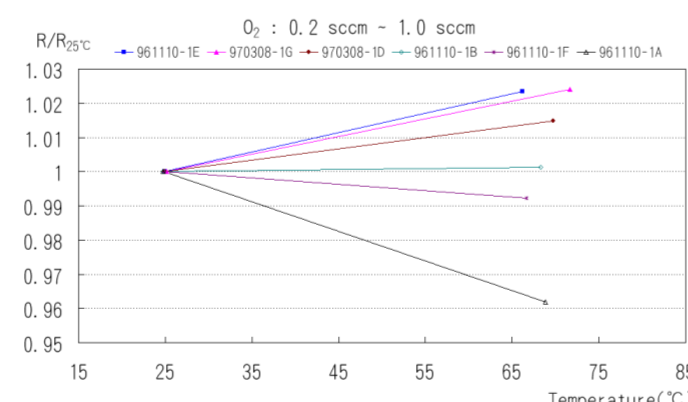
### i. Zero-TCR之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜

首先固定濺鍍的製程氣體Ar、N<sub>2</sub>流量，而O<sub>2</sub>流量依實驗設計控制至0.15 sccm~1.0 sccm。經過XRD的量測發現由於薄膜中TiO<sub>x</sub>的含量太少，還不足以產生繞射，結果皆只有呈現TiN的相，並且TiN訊號有往高角度方向移動的趨勢，圖七。

而O<sub>2</sub>流量很少時，薄膜主要結構大多為TiN，而TiN的電性為金屬性質，所以電阻與溫度的關係為正值。隨著O<sub>2</sub>流量的增加，TiO<sub>x</sub>的電性為半導體性質，所以電阻與溫度的關係漸漸變為負值。在這之間O<sub>2</sub>流量0.6 sccm ~ 0.8 sccm 之間時TCR會趨近於零，此時稱為Zero-TCR，圖八。



圖七、低O<sub>2</sub>流量濺鍍條件之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜XRD量測結果。

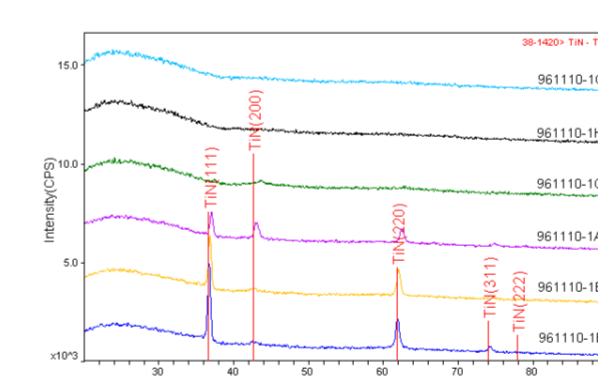


圖八、低O<sub>2</sub>流量濺鍍條件之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜R-T圖。

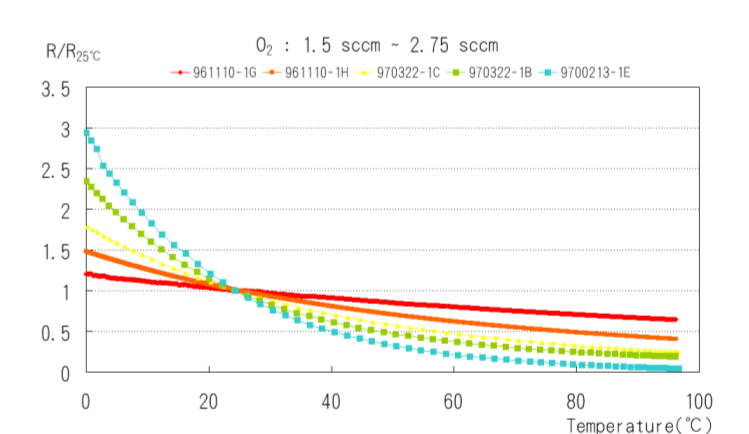
### ii. High-TCR之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜

當O<sub>2</sub>流量增加到1.5 sccm，TiN的XRD繞射峰幾乎不見，但也沒有出現TiO<sub>x</sub>的相，推測TiO或TiO<sub>2</sub>的結晶尺寸還太小，XRD繞射結果會不明顯，呈現出非晶相，圖九。氧流量在提高到2.0 sccm時TiN的特徵峰完全消失，薄膜內的TiO<sub>x</sub>相所佔的比例更高。

濺鍍時O<sub>2</sub>流量超過1.5 sccm後，O<sub>2</sub>流量的增加會造成薄膜電阻對溫度的相依性變的明顯，圖十。O<sub>2</sub>流量從1.5 sccm增加至2.0 sccm時TCR提升了一倍，O<sub>2</sub>流量增加2.7 sccm時TCR提升了五倍以上。這代表O<sub>2</sub>流量的增加使TiO<sub>x</sub>的影響力越來越大，導致於薄膜TCR可以有如此大的變化。



圖九、較高O<sub>2</sub>流量濺鍍條件之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜XRD量測結果。



圖十、高O<sub>2</sub>流量濺鍍條件之TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜R-T圖。

## 究

## 成

## 果

Samples	Power	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ (Ω-cm)	TCR (ppm/°C)
970308-1B	DC250	50	0.15	2		
961110-1E	DC250	50	0.2	2	2.93E-04	560.4245
970308-1F	DC250	50	0.2	2		
970308-1G	DC250	50	0.25	2	2.81E-04	539.698
970308-1E	DC250	50	0.3	2		
970308-1H	DC250	50	0.35	2		
961110-1D	DC250	50	0.4	2	3.99E-04	28.45866
970308-1D	DC250	50	0.4	2		
961110-1B	DC250	50	0.6	2		
961110-1F	DC250	50	0.8	2	4.42E-04	-184.16766
961110-1A	DC250	50	1	2	3.11E-04	-881.78047
961110-1G	DC250	50	1.5	2	3.33E-02	-6293.56
961110-1H	DC250	50	2	2	9.89E+00	-12997.8
961110-1C	DC250	50	2.5	2		
970322-1C	DC250	50	2.5	2	7.76E+03	-19014.9
970322-1B	DC250	50	2.7	2	1.90E+04	-23479.8
970213-1E	DC250	50	2.75	2	4.42E+05	-34018.2

表一、全樣品濺鍍條件及其特性。

## 結

1. 以反應式磁控濺鍍方式製作TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜，可以成功的操控TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜電阻與溫度的特性。
2. 以LabVIEW配合可程式電錶可以實現自動化量測系統。
3. 在低O<sub>2</sub>流量的濺鍍條件下，O<sub>2</sub>流量0.6 sccm ~ 0.8 sccm，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜電阻溫度係數會趨近於零，可以用於電流感測元件的應用。
4. 在較高O<sub>2</sub>流量的濺鍍條件下，O<sub>2</sub>流量1.5 sccm ~ 2.75 sccm，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜電阻溫度特性曲線變化劇烈，可以做為溫度感測元件的應用。
5. 依據XRD檢測結果，當O<sub>2</sub>流量在0.8 sccm以下時，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜具明顯的TiN結構訊號，並且TiN訊號有往高角度方向移動的趨勢；當O<sub>2</sub>流量達到1.5 sccm以上時，TiN-TiO<sub>x</sub>複合材料薄膜則呈現非結晶相。

## 論