

國立成功大學 電機工程學系

畢業專題實作成果報告書

**Study on Electrical Conductivity
and Mechanical Properties of
High Entropy Alloy Thin Films**

**高熵薄膜之導電性與機
械特性研究**

專題組別：☐電路與系統 ☒電子與材料 ☐電腦與通訊

指導教授： 施權峰 教授

組員姓名&學號： 童羸毅 E24056360

研究期間：108 年 2 月至 108 年 11 月底止，計 10 個月

摘 要

本研究目的是製備具有優異機械特性且同時為低電阻的等比例四元高熵合金薄膜，關鍵製程技術主要利用直流與射頻磁控濺鍍法，調變製程功率及時間等參數，於 P-type Si 基板上沉積不同膜厚之 NbMoTaW 高熵合金薄膜，並進行微觀結構、元素組成、晶粒尺寸、電阻率及硬度等薄膜特性分析。

研究發現在控制良好的低製程壓力下施以高功率之製程可得到表面緻密且無孔隙的薄膜，XRD 結果得知體心立方結構的 NbMoTaW 高熵合金薄膜於 $2\theta=39.5^\circ(110)$ 處具有強烈的主相繞射峰，顯示其良好的單相固溶且無明顯二次相析出。由導電性與機械特性分析得知此 NbMoTaW 高熵合金薄膜具有很低的電阻率($<60\ \mu\Omega\text{-cm}$)與很高的硬度($>1600\ \text{HV}$)，凸顯此材料未來在相關產業應用上亟具發展價值。

Abstract

The purpose of this study is to prepare quaternary high entropy alloy films with excellent mechanical properties and low resistance at the same time. The key process technologies mainly use DC and RF magnetron sputtering methods to adjust process power and time parameters. NbMoTaW high-entropy alloy films with different film thicknesses are deposited on P-type Si substrates, and thin film characteristics such as microstructure, elemental composition, grain size, resistivity, and hardness are analyzed.

The study found that a high-power process can be applied to obtain a dense, non-porous film under a well-controlled low process pressure. The XRD results show that the body-centered cubic structure of the NbMoTaW high-entropy alloy film at $2\theta = 39.5^\circ$ (110) has a strong diffraction peak of the main phase shows a good single-phase solid solution and no obvious secondary phase precipitation. According to the analysis of electrical conductivity and mechanical

characteristics, it is known that this NbMoTaW high-entropy alloy film has a very low resistivity ($<60 \mu\Omega\text{-cm}$) and a high hardness ($>1600 \text{ HV}$), which highlights the future development value of this material in related industrial applications.

目 錄

一、 前言	1
二、 理論背景與實驗方法	2
2-1 高熵合金四大效應	2
2-1-1 高熵效應	2
2-1-2 嚴重的晶格扭曲效應	2
2-1-3 緩慢擴散效應	3
2-1-4 雞尾酒效應	3
2-2 高熵合金材料導電性	4
2-3 NbMoTaW 薄膜現況及特性	4
2-4 實驗方法	5
三、 實驗結果	9
四、 結論	15
五、 參考文獻	16

一、前言

高熵合金觀念起源於 1995 年，利用多主元素的高熵效應來設計合金，希望能引發更多新合金的研究開發，以發現更多元的材料特性、現象及應用。目前已知，高熵合金具有許多吸引人的性能，如高硬度^{[1][2][3]}，突出的耐磨耗特性^{[4][5]}，良好的耐疲勞特性^[6]，優異的高溫強度^{[7][8]}，以及不錯的熱穩定性^[9]，和耐氧化^[4]腐蝕性^[10]。這些特性使高熵合金在金屬材料中具有巨大的潛力。

由於高熵合金擁有良好的抗腐和抗磨性質，但導電性通常不佳，因此希望在導電特性上進一步做突破，讓高熵合金材料能應用在電子領域。現有文獻有關高熵合金導電性質的研究並不多，以目前導電性質相關研究之高熵材料包含:(TiVCrZrHf)N、TiVCrZrY、NbMoTaW、CoCrFeNi 等，但由第一原理計算得知 NbMoTaW 的電子能階密度很高^[11]，如圖 1-1 所示，有望成為良好的導電高熵合金，因此本研究將進一步研究 NbMoTaW，以製備具優異導電性之高熵合金薄膜為目標，未來可應用在半導體製程或相關封裝領域。

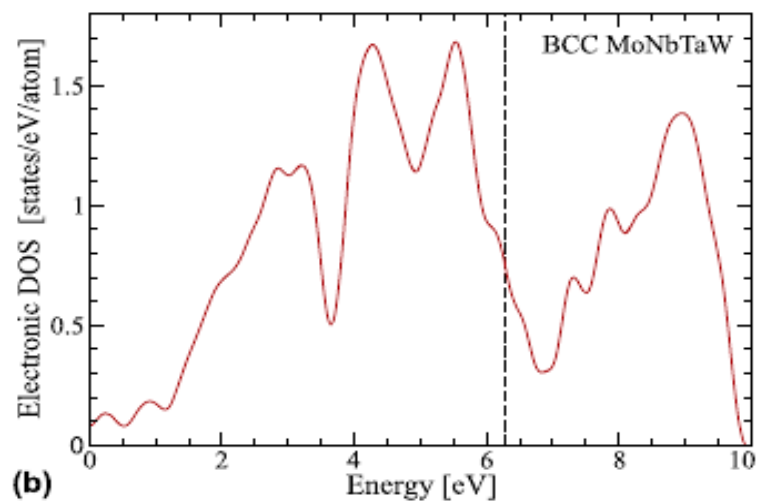


圖 1-1 BCC 結構之 NbMoTaW 的電子能階密度分布圖^[11]

二、理論背景與實驗方法

高熵合金有四個重要效應：熱力學的高熵效應，結晶學上的晶格扭曲效應，動力學上緩慢擴散效應以及雞尾酒效應。

2-1 高熵合金四大效應

2-1-1 高熵效應

多元素金屬合成的合金會造成一個或數個簡單固溶相，要由組態熵(configurational entropy)計算，下式表示

$$\Delta S_{config} = R \ln(n)$$

由於固溶相的 gibb energy 比介金屬高，造成高熵合金以單一固溶相呈現。在溫度 1473K，以八元固溶相而言 $\Delta S_{mix} = 2.08R$ ， $\Delta G_{mix} = -65.8 \text{ kJ/mole}$ ，而二元介金屬 AB 有序排列 $\Delta G_{mix} = -46 \text{ kJ/mole}$ ，說明高低效應的固溶相能有更好的熱穩定性^[12]。

2-1-2 嚴重的晶格扭曲效應

高熵合金的晶格是多種原子所共同構成。由於各種元素原子大小不同，要共同排列成單一晶格必然會造成晶格的應變。較大的原子會推擠旁邊的原子，而較小的原子旁則有多餘的空間。圖 2-1 為單元素晶格和高熵合金固溶相晶格的示意圖。可以明顯看到高熵合金中由於原子大小差異造成晶格扭曲以及晶格應變現象。這些晶格應變會提高能量狀態，也會對材料的許多性質造成影響，例如晶格扭曲會使差排不容易前進而產生固溶強化，由於高熵合金不再有所謂的『溶劑』原子，可以說所有原子都是溶質原子，因此其固溶強化的效果很大。另外，晶格的扭曲也會對電子和聲子產生散射，而使得高熵合金的導電與導熱效率較差。這些由於晶格扭曲造成的效應，統

稱為晶格應變效應^[12]。

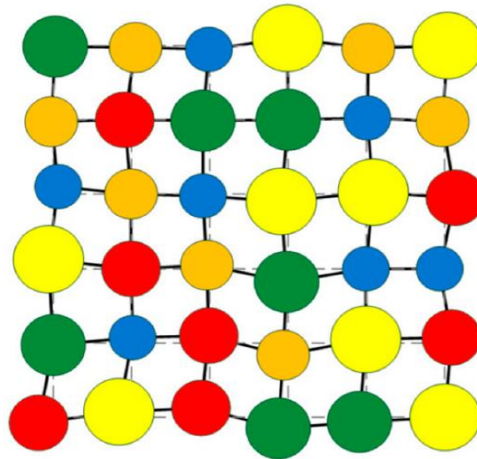


圖 2-1 單元素晶格和高熵合金固溶相晶格的示意圖^[12]。

2-1-3 緩慢擴散效應

高熵合金在高溫時不易產生晶粒粗化或再結晶性質。Yeh 認為如此緩慢的擴散效應是來自於晶格內能的大波動造成的；因為富含大量的低晶格內能(low-LPE)，可將視為陷阱並阻礙原子移動擴散，造成如此緩慢的緣故^[13]。如圖 2-2 所示，上方為一般的純元素或雙元素固態溶液的位置能量圖，沒有太大的起伏；然而，高熵合金有幾個原子是會造成較低的能量讓行進中的原子易卡在那。

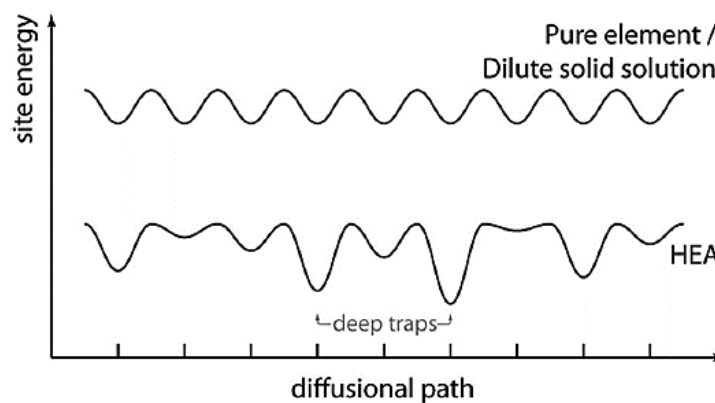


圖 2-2 晶格內部位置分布能量與擴散路徑圖^[12]。

2-1-4 雞尾酒效應

添加元素後元素間交互作用所產程的額外變化量，例如加入抗

氧化元素如 Al 會提升高熵合金抗氧化能力外還有附加硬度提升的性質。這個效應很難去精確知道是什麼原因造成這如此特別的現象，必須要從組成、結構、微結構看出大概有什麼效果^[12]。

2-2 高熵合金材料導電性

高熵合金目前由於嚴重晶格扭曲造成導電特性不良，例如 (TiVCrZrHf)N 薄膜為 $144\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，且退火溫度上升電阻率上升^[17]。TiVCrZrY 薄膜 $80\sim 100\ \mu\Omega\text{-cm}$ ^[18]，比起其他金屬電阻率來的高。因此沒有什麼有關這方面研究，且高熵合金電阻率和一般傳統合金一樣隨溫度升高而升高，溫度升高造成電子散射的緣故。因此希望在導電性方面作改良，讓高熵合金材料能應用在電子領域。在高熵合金中由於其結構本質導致電子在運動時會有更多散射，且自由電子移動與電子密度無法和一般合金一樣直接以主元素的電子移動及電子密度來決定，必須視固溶狀態而定。因此高導電的高熵合金在材料設計上的重點在於減少晶格扭曲程度以及透過成分組合增加自由電子的移動率與電子密度。在製程上的重點則是減少缺陷的產生，例如低差排密度以及大晶粒的薄膜。

2-3 NbMoTaW 薄膜現況及特性

NbMoTaW 薄膜的所呈現的繞射角有 (110)、(200)、(211) 面^[14]，晶格常數實驗測得為 $3.24\ \text{\AA}$ ^[15]，與 Vegard's law 理論計算為 $3.23\ \text{\AA}$ 相近^[16]。電性量測該薄膜為 $168\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，比各個元素的電阻率還來的高^[15]。圖 2-3 為各別元素的晶粒大小與電阻率的關係圖；硬度量測是用奈米壓痕，測得為 $12.01\ \text{GPa}$ 當壓痕標準化達到 0.16 ^[15]，圖 2-4 為硬度與壓痕深度關係圖^[15]

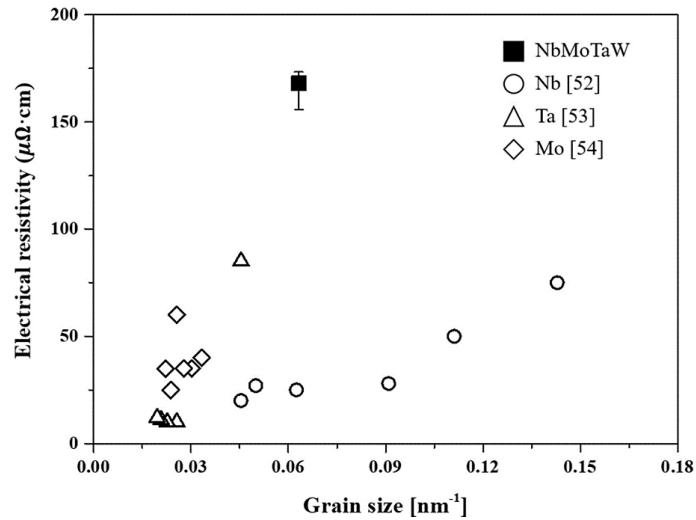


圖2-3 晶粒大小與電阻率關係圖^[15]。

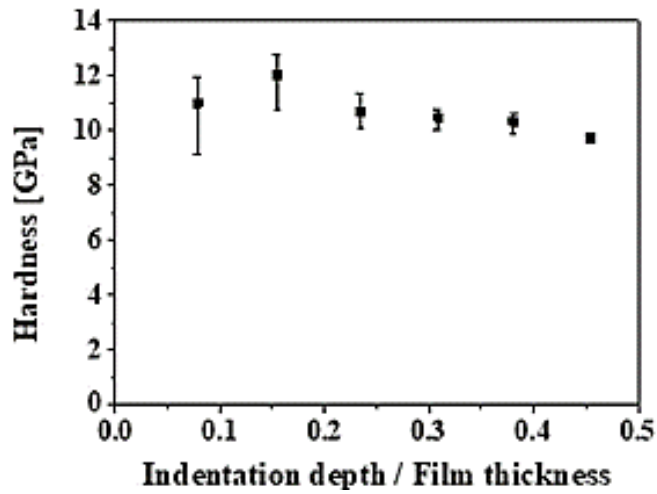


圖2-4 硬度和壓痕深度關係圖^[15]

2-4 實驗方法

首先，以標準 RCA 流程清潔 P-type Silicon(100)單面拋光基板，濺鍍靶材使用四元素 Nb:Mo:Ta:W 組成比例 1:1:1:1 之合金靶，如圖 2-5 所示。本實驗分別以直流磁控濺鍍法(DC magnetron sputtering)與射頻磁控濺鍍法(RF magnetron sputtering)於室溫下固定製程壓力 1.3 mTorr、Ar 流量 50 sccm 與載台轉速 2 rpm，調變製程功率 50~150 W，在開始鍍膜前，先確認腔體真空度已達 5×10^{-6} Torr 以下，接著進行預濺鍍(Pre-sputtering)10 分鐘以清除靶材表面的氧化物與雜質，等待腔體壓力、溫度、功率及靶材表面電漿等參數

趨於穩定後，開啟檔板進行薄膜濺鍍，完成濺鍍製程後，將薄膜置放於原高真空腔體環境內至少 6 小時，使薄膜得以緩慢降溫及消除表面應力作用。濺鍍設備腔體內部如圖 2-6 所示，濺鍍完成之高熵合金薄膜試片如圖 2-7 所示。

接著，薄膜特性分析的部份，如圖 2-8，利用掃描式電子顯微鏡(Hitachi, SU8000)觀察 NbMoTaW 薄膜的表面形貌和剖面結構；透過低掠角 X-ray Diffraction(Bruker, D8 DISCOVER)分析薄膜的晶體結構，如圖 2-9，並以 Scherrer 公式計算晶粒尺寸大小；使用四點探針量測系統對尺寸 2 cm × 2 cm 的薄膜做電阻率量測，如圖 2-10；以奈米壓痕試驗機(Agilent, Nanoindenter G200) 設定壓痕深度為膜厚的 20%，如圖 2-11，對薄膜進行硬度量測。

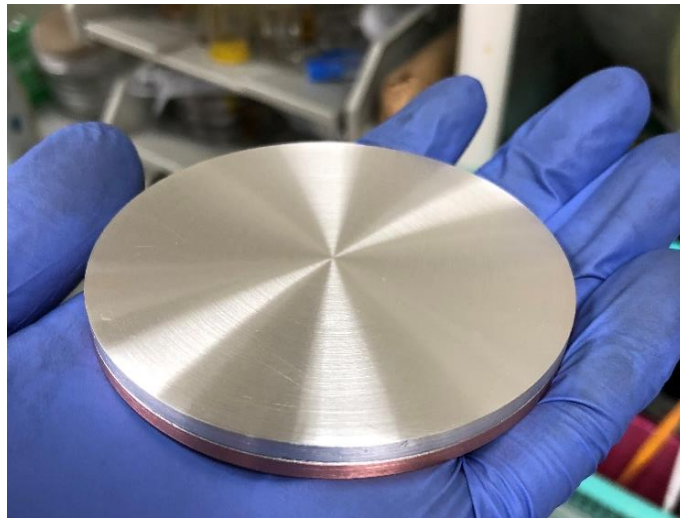


圖 2-5 NbMoTaW 合金靶



圖 2-6 本實驗濺鍍設備腔體

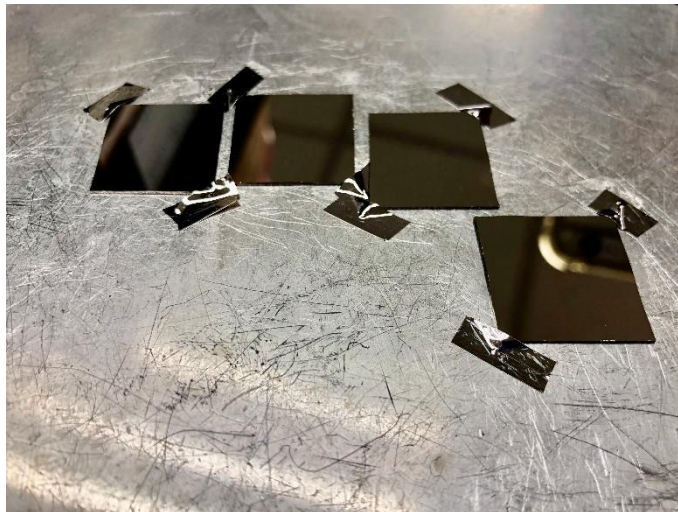


圖 2-7 完成濺鍍之高熵合金薄膜試片

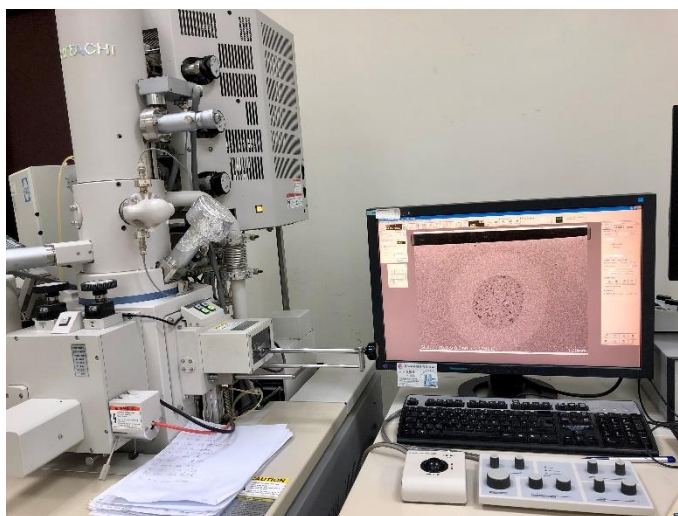


圖 2-8 高解析掃描式電子顯微鏡(HR-SEM)(國立成功大學貴重儀器中

心)

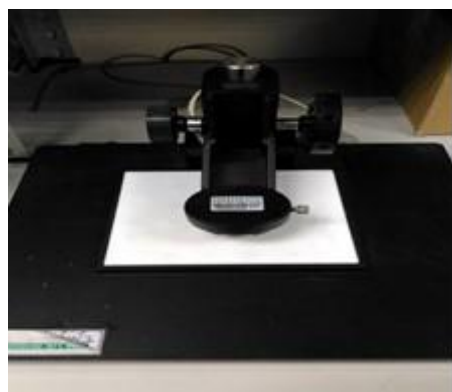


圖 2-9 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer) (國立成功大學貴重儀器中心)

圖 2-10 四點探針量測系統



圖 2-11 奈米壓痕試驗機(Nanoindenter) (國立成功大學微奈米科技研究中心)

三、實驗結果

由 SEM 觀察 NbMoTaW 高熵合金薄膜的表面形貌和剖面結構，其中圖 3-1(a1)及(a2)為 DC_50W，膜厚 168 nm；圖 3-1(b1)及(b2)為 DC_100W，膜厚 219 nm；圖 3-1(c1)及(c2)為 DC_150W，膜厚 613 nm；圖 3-1(d1)及(d2)為 RF_150W，膜厚 290 nm。如圖 3-1 所示，在控制良好的低製程壓力 1.3 mTorr 下，濺鍍粒子有適當的沉積速度於 Si 基板表面成膜，薄膜表面形貌緻密且無明顯孔隙，隨著濺鍍功率的上升，表面金屬結晶狀尺寸也有增大的趨勢，觀察剖面結構得知薄膜沉積平坦且緻密，在給定相同濺鍍功率 150 W 時，DC 製程的鍍率(10.1 nm/min)約為 RF 製程(4.9 nm/min)的 2 倍。

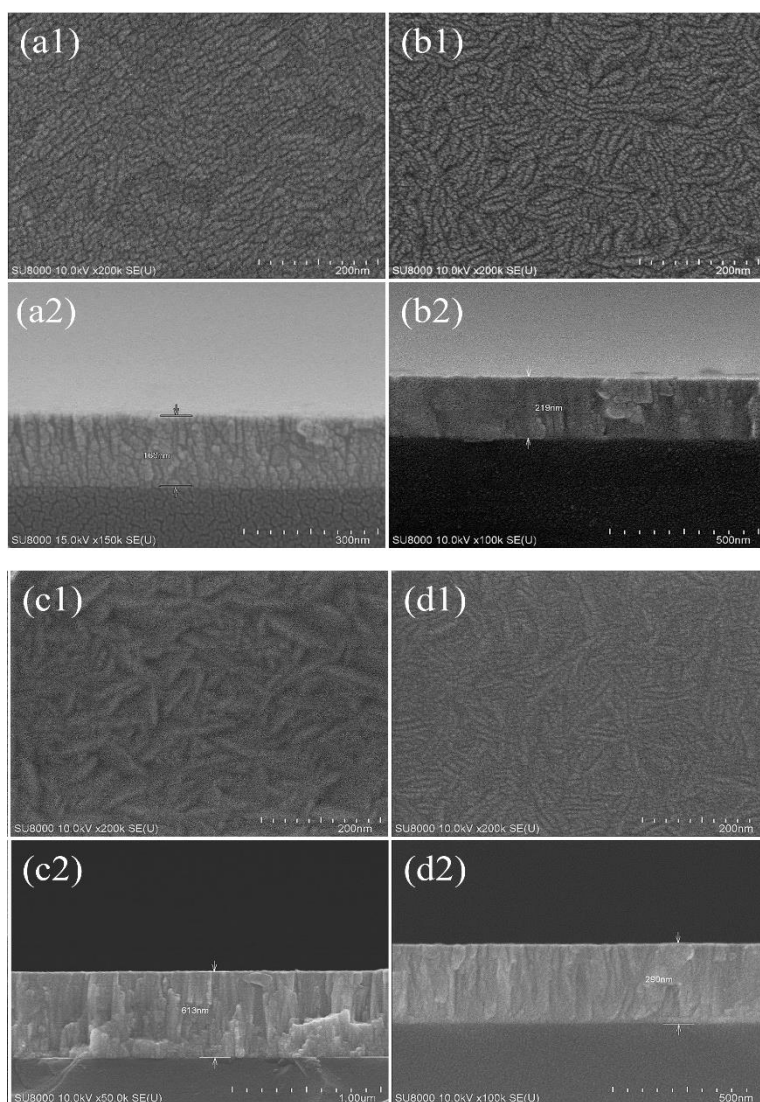


圖 3-1 不同濺鍍功率之 DC 與 RF 製程的 SEM 圖

由表 3-1 可得知 NbMoTaW 高熵合金薄膜各元素組成比例，在濺鍍功率 50 W 時，Nb:Mo:Ta:W 比例約為 1:1:2.2:1.6，隨著濺鍍功率上升至 150W，Nb:Mo:Ta:W 比例已相當趨近於 1:1:1:1 之等比例四元合金薄膜，主要由於靶材受到不同功率轟擊時，當中各元素濺射率也有所不一，當功率 50 W 時，可能由於 Ta 元素硬度^[19](~89 HV)相較於 Nb(~134.6 HV)、Mo(~156.1 HV)和 W(~349.9 HV)元素硬度^[19]而言偏低，較容易受轟擊能量而濺射於基板，故薄膜的 Ta 比例偏高，提高功率至 150 W 可使 Nb、Mo 和 W 的濺射率有效上升，進而趨近於等比例四元合金薄膜。

表 3-1 不同濺鍍功率之 DC 與 RF 製程的薄膜元素組成

Atomic ratio (at.%)	Nb	Mo	Ta	W
Target	25	25	25	25
DC_50W	17.2	17.1	37.9	27.7
DC_100W	22.1	22.1	29.0	26.8
DC_150W	26.6	26.8	21.3	25.3
RF_150W	26.4	24.9	23.0	25.7

薄膜晶體結構可由圖 3-2 的 GIXRD 分析得知，NbMoTaW 高熵合金薄膜的 3 個特徵繞射峰對應之晶格常數分別為(110)、(200)和(211)，此結果與參考文獻^[20]一致。NbMoTaW 靶材和不同製程條件的 NbMoTaW 薄膜皆在 $2\theta=39.5^\circ$ (110)處具有強烈的主相繞射峰，皆為體心立方堆積結構，同時，隨著濺鍍功率上升，主相繞射峰值有增強之趨勢。接著如圖 3-3 與圖 3-4 所示，根據 JCPDS Card 單一元素繞射資料與本實驗 NbMoTaW 薄膜 XRD 相互對照，皆為 BCC 結構之 Ta 的 α 相(110)、Nb 的 β 相(110)、W 的 α 相(110)及 Mo 的 β 相(110)都分別於 NbMoTaW 高熵合金薄膜 $2\theta=39.5^\circ$ (110)兩側對稱，顯示本實驗薄膜晶體具良好的單相固溶且無明顯二次相析出。

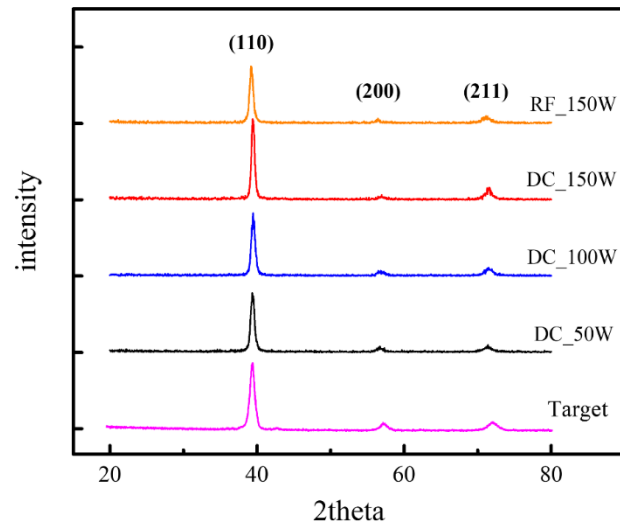


圖 3-2 不同濺鍍功率之 DC 與 RF 製程的 GIXRD 分析

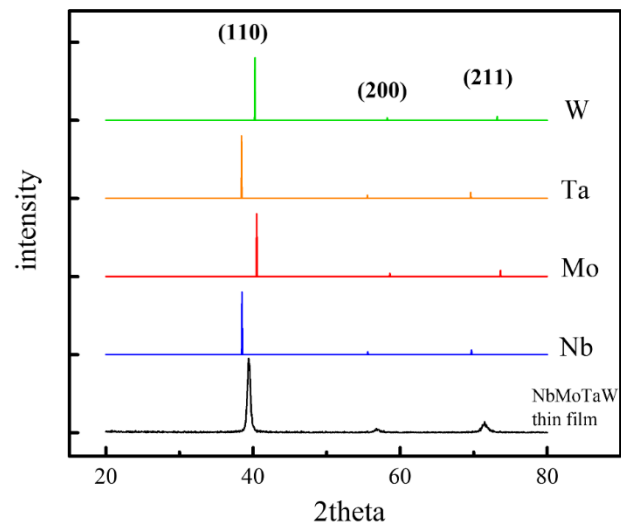


圖 3-3 單一元素 XRD 與 NbMoTaW 高熵合金薄膜 XRD 分析圖(1)

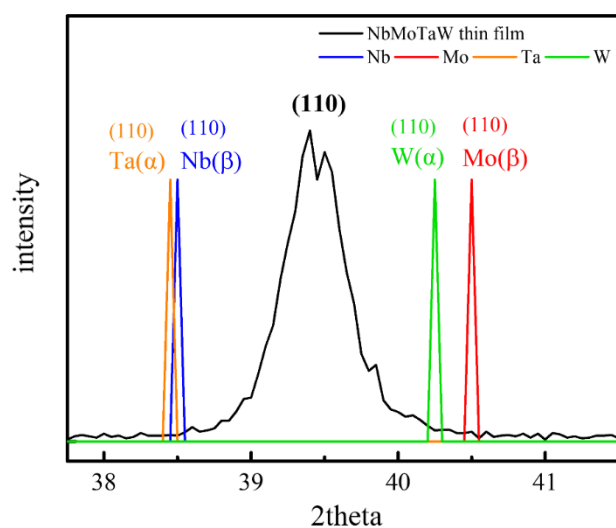


圖 3-4 單一元素 XRD 與 NbMoTaW 高熵合金薄膜 XRD 分析圖(2)

進一步透過圖 3-2 的 GIXRD 分析薄膜晶粒尺寸，利用 $2\theta=39.5^\circ$ (110) 主相繞射峰之半高寬以 Scherrer 公式計算薄膜晶粒尺寸，如圖 3-5 所示。隨著濺鍍功率上升，提供更多能量予薄膜晶粒間聚結成長，晶粒尺寸有明顯的增加，約從 10 nm 成長至接近 17 nm，膜厚的上升亦有相同的趨勢，在 DC_150W 參數下，膜厚 613 nm 的晶粒尺寸可達 16.9 nm。

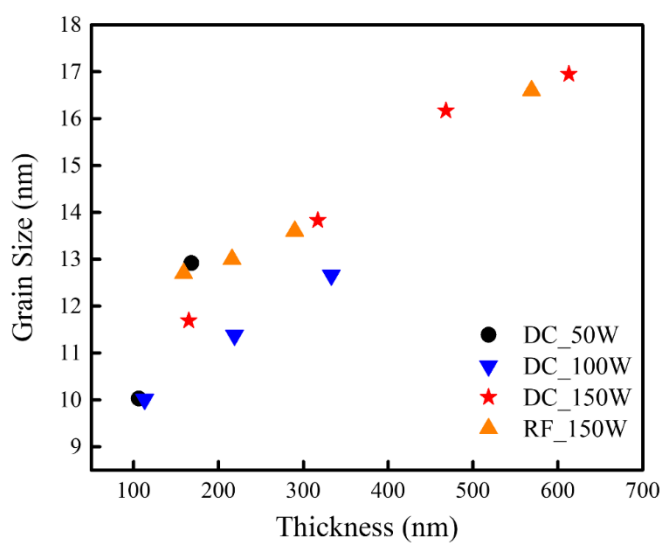


圖 3-5 不同濺鍍功率之 DC 與 RF 製程的薄膜晶粒尺寸

利用四點探針系統量測 NbMoTaW 高熵合金薄膜導電特性，電阻率結果如圖 3-6 所示。隨著濺鍍功率上升，主相繞射峰的增強反映了高熵合金薄膜晶體有更佳的固溶體特性，凸顯其高熵效應，加上膜厚增加可使晶粒成長，讓晶界與缺陷減少，進而有效地降低電阻率，本實驗在 DC_150W 參數下，薄膜電阻率可降至 $53 \mu\Omega\text{-cm}$ 。根據相關文獻^[21]中電阻率與晶粒尺寸關係比較，如圖 3-7 所示，本研究 NbMoTaW 四元高熵合金薄膜電阻率達到 $<60 \mu\Omega\text{-cm}$ ，僅略高於單一金屬元素 Nb、Mo 與 Ta 薄膜電阻率。

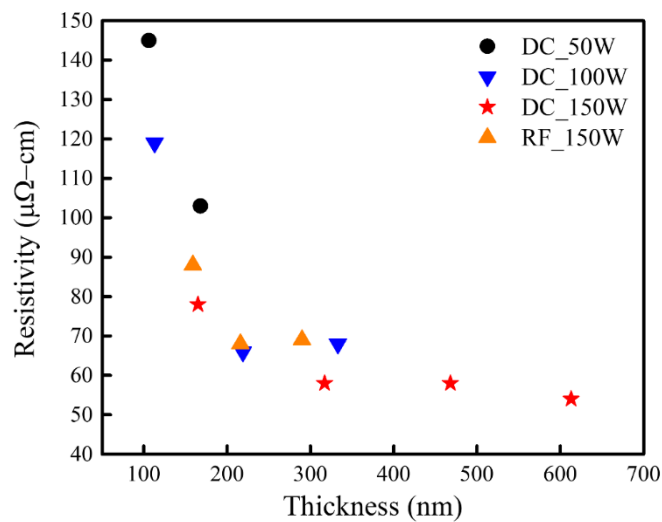


圖 3-6 不同濺鍍功率之 DC 與 RF 製程的薄膜電阻率關係圖

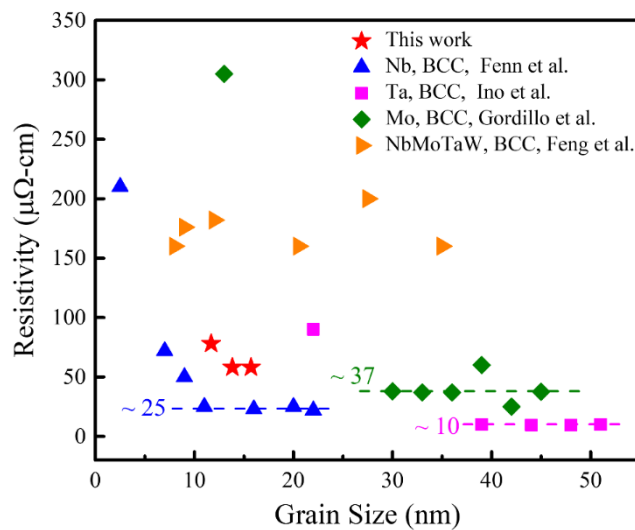


圖 3-7 本研究 v.s. 相關文獻^[21]之薄膜電阻率與晶粒尺寸關係圖

薄膜硬度之機械特性可由圖 3-8 的奈米壓痕量測數據得知，晶粒尺寸的增加及良好的單相固溶特性使 NbMoTaW 高熵合金薄膜硬度也隨之提升，當晶粒尺寸在 11~17 nm 之間時，硬度約分布在 1600-1800 HV，根據相關文獻^[21]中硬度與膜厚關係比較，如圖 3-9 所示，本研究 NbMoTaW 四元高熵合金薄膜最大硬度約達 1807 HV，明顯高於單一金屬元素 Nb、Mo 與 Ta 的薄膜硬度。

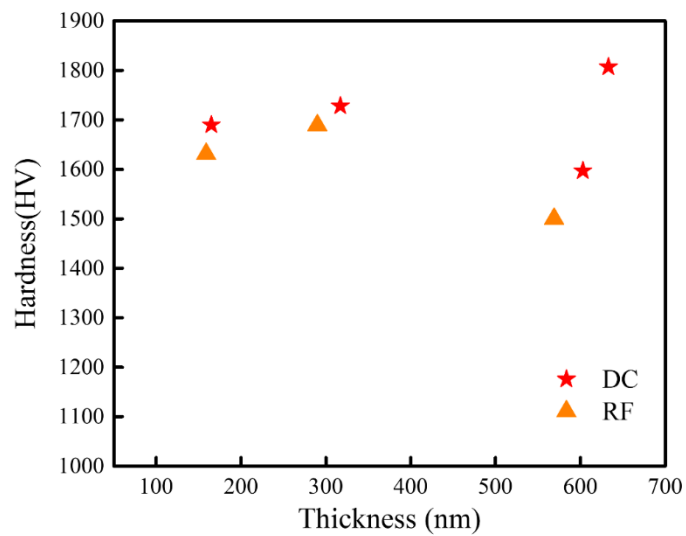


圖 3-8 150W 的 DC 與 RF 製程之薄膜硬度圖

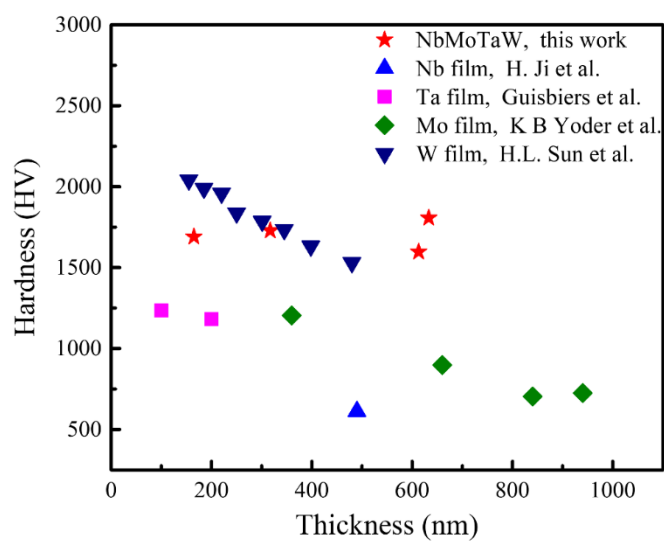


圖 3-9 本研究 v.s. 相關文獻^[21]之薄膜硬度與膜厚關係圖

四、結論

本研究利用 DC 與 RF 磁控濺鍍製備接近等比例且具有良好的單相固溶之 NbMoTaW 四元高熵合金薄膜，薄膜晶粒的成長，可使晶界及缺陷減少，進而有效降低薄膜電阻率，最低可至 $53\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，並同時兼具優異的薄膜硬度，可達 1807 HV，此 BCC 結構的高熵合金薄膜具備發展高穩定性、高導電與高硬度特性應用之潛力。

五、參考文獻

- [1] Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T.; Lin S.J.; Chang S.Y., “Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements”, *Metall. Mater. Trans. A* 2005, 36, 1263–1271.
- [2] Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L., “Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties”, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90.
- [3] Wen L.H., Kou, H.C., Li J.S., Chang, H., Xue X.Y., Zhou L., “Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy”, *Intermetallics* 2009, 17, 266–269.
- [4] Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., Lin S.J., Yeh J.W., “Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys”, *Acta Mater.* 2011, 59, 6308–6317.
- [5] Chuang M.H., Tsai M.H., Tsai C.W., Yang N.H., Chang S.Y., Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., “Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ multi-component alloy”, *J. Alloys Compd.* 2013, 551, 12–18.
- [6] Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang, A., Liaw P.K., “Fatigue behavior of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys”, *Acta Mater.* 2012, 60, 5723–5734.
- [7] Hsu C.Y., Juan C.C., Wang W.R., Sheu T.S., Yeh J.W., Chen S.K., “On the superior hot hardness and softening resistance of $\text{AlCoCr}_{(x)}\text{FeMo}_{(0.5)}\text{Ni}$ high-entropy alloys”, *Mater. Sci. Eng. A* 2011, 528, 3581–3588.
- [8] Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B., “Mechanical properties

- of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys”, *Intermetallics* 2011, 19, 698–706.
- [9] Tsai M.H., Wang C.W., Tsai C.W., Shen W.J., Yeh J.W., Gan J.Y., Wu W.W., “Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization”, *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, H1161–H1165.
- [10] Chou Y.L., Wang Y.C., Yeh J.W., Shih H.C., “Pitting corrosion of the high-entropy alloy $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$ in chloride-containing sulphate solutions”, *Corros. Sci.* 2010, 52, 3481–3491.
- [11] Yen-Yu Chena, Sheng-Bo Hungb, Chaur-Jeng Wangb, Wen-Chung Weic, Jyh-Wei Lee, “High temperature electrical properties and oxidation resistance of V-Nb-Mo-Ta-W high entropy alloy thin films”, *Surface & Coatings Technology* 375 (2019) 854–863
- [12] E. J. Pickering & N. G. Jones, “High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects”, *International Materials Reviews*, 61:3, (2016)183-202
- [13] J.W. Yeh, “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys”, *JOM*, 2013, 65, 1759–1771.
- [14] Yu Zou, Soumyadipta Maiti, Walter Steurer, Ralph Spolenak, “Size-dependent plasticity in an $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ refractory high-entropy alloy”, *Acta Materialia* 65(2014) 85-97.
- [15] Hanuel Kim, Seungjin Nam, “Mechanical and electrical properties of NbMoTaW refractory high-entropy alloy thin films”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*,80,2019,286-291

- [16] Y. Zou, S. Maiti, W. Steurer, R. Spolenak, “Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy”, *Acta Mater.*, 65 (2014), pp. 85-97
- [17] Du-Cheng Tsai, Zue-Chin Chang, “Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings”, *Thin Solid Films* 544(2013) 580-587
- [18] Du-Cheng Tsai, Fuh-Sheng Shieu, “Structures and Characterizations of TiVCr and TiVCrZrY Films Deposited by Magnetron Sputtering under Different Bias Powers”, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (3) K52-K58 (2010)
- [19] D.B. Miracle et al., “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, *Acta Materialia* 122, 448-511, 2017.
- [20] G.V. Samsonov ed., “Mechanical properties of the elements”, *Handbook of the physicochemical properties of the elements*. New York, USA, 1968.
- [21] X. Feng et al., “Stable nanocrystalline NbMoTaW high entropy alloy thin films with excellent mechanical and electrical properties”, *Materials Letters* 210, 84–87, 2018.