

國立清華大學

碩士論文

製程參數對氮化鈦披覆鋼材附著性
與腐蝕抗性的影響

The Influence of Process Parameters to Adhesion and
Corrosion Resistance on the TiN-coated Stained Steel

所別：工程與系統科學研究所 組別：材料組

學號 姓名：853135 陳佳揚 Jia-Yang Chen

指導教授：喻冀平 博士 Dr. Ge-Ping Yu

黃嘉宏 博士 Dr. Jia-Hong Huang

中華民國八十七年六月

目 錄

摘要.....	I
致謝辭.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2.1 中空陰極放電式電漿離子鍍膜製程.....	2
2.2 覆膜性質.....	3
2.2.1 附著性.....	3
2.2.2 覆膜的界面型態.....	4
2.2.3 覆膜應力型態與週期性斷裂法.....	5
2.3 氮化鈦薄膜性質.....	8
2.4 氮化鈦薄膜披覆鋼材之腐蝕抗性.....	10
第三章 實驗方法.....	11
3.1 鍍膜製程實驗.....	16
3.1.1 304 不銹鋼試片前處理.....	16
3.1.2 鍍膜製程.....	16
3.2 覆膜性質測試.....	17
3.2.1 超微硬度測試.....	17
3.2.2 覆膜厚度與氮化鈦堆積因子測量.....	18
3.2.3 動態陽極極化掃描.....	18
3.2.4 鹽水噴霧腐蝕試驗.....	19

3.2.5	覆膜界面極限剪應力分析.....	22
3.2.6	刮痕附著力測試.....	23
3.3	覆膜結構與縱深分析.....	25
3.3.1	薄膜縱深成份分析.....	25
3.3.2	薄膜結晶成相分析.....	25
3.3.3	X 光光電子能譜分析.....	26
第四章	覆膜製程參數實驗與結果討論.....	27
4.1	氮化鈦覆膜成份與結構.....	27
4.1.1	覆膜表面鍵結型態與化合計量比.....	27
4.1.2	覆膜縱深成分分析.....	27
4.1.3	薄膜結晶成相.....	32
4.2	微硬度測試.....	40
4.3	附著性測試.....	45
4.3.1	刮痕附著力測試.....	45
4.3.2	界面極限剪應力.....	52
4.4	覆膜之腐蝕抗性.....	65
4.4.1	動態陽極極化掃描測試.....	65
4.4.2	鹽水噴霧腐蝕試驗.....	84
4.5	氮化鈦覆膜附著性與腐蝕抗性.....	89
4.6	製程參數對氮化鈦覆膜的影響.....	95
第五章	結論.....	104
第六章	參考文獻.....	106
附錄 A	製程最適化實驗與結果討論.....	109
附錄 B.	Ti-N 平衡相圖.....	124

表目錄

表 3.1 製程參數條件表.....	14
表 3.2 製程參數條件表.....	15
表 4.1 氮化鈦薄膜組成成份.....	28
表 4.2 製程參數實驗硬度測量值.....	41
表 4.3 製程參數實驗 TiN 硬度值、厚度與沈積速率資料.....	42
表 4.4 臨界荷重測量結果.....	47
表 4.5 界面極限剪應力基本資料.....	58
表 4.6 SIMS 估計覆膜厚度與擬擴散層.....	61
表 4.7 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液下之動態陽極極化掃描結果.....	66
表 4.8 5% NaCl (aq) 動態陽極極化掃描結果.....	67

圖目錄

圖 2.1 覆膜與基材間各種界面型態簡圖.....	7
圖 2.2 基材與鍍層受拉應力作用之應變狀態.....	7
圖 2.3 斷裂覆膜的受力狀態圖.....	9
圖 3.1 實驗簡要流程圖.....	13
圖 3.2 動態極化掃描系統裝置簡圖.....	21
圖 3.3 Tafel extrapolation method.....	21
圖 3.4 週期性斷裂法測量界面極限剪應力之試片規格.....	22
圖 3.5 刮痕測試訊號圖.....	24
圖 4.1 試片編號 S14 之 X 光光電子能譜圖.....	28
圖 4.2 (a) 編號 T6 試片之二次離子縱深成份分析圖.....	30
圖 4.2 (b) 編號 T6 試片之二次離子縱深成份分析圖.....	31
圖 4.3 試片編號 S1~S4 之 X 光繞射能譜.....	33
圖 4.4 試片編號 S5~S8 之 X 光繞射能譜.....	34
圖 4.5 試片編號 S9~S12 之 X 光繞射能譜.....	35
圖 4.6 試片編號 S13~S16 之 X 光繞射能譜.....	36
圖 4.7 試片編號 T2,T6,T10,T14 (Bias=40V)之 X 光繞射能譜.....	37

圖 4.8 試片編號 T5~T8 ($PN_2=1.0\text{mtorr}$)之 X 光繞射光譜.....	38
圖 4.9 基板偏壓與氮化鈦(111)結晶強度關係圖.....	39
圖 4.10 製程參數與硬度關係圖.....	43
圖 4.11 硬度與化合計量比之關係圖.....	44
圖 4.12 (a) 單層氮化鈦之截面 SEM 影像.....	46
圖 4.12 (b) 試片編號 T6 之 Ti/TiN 多層覆膜 SEM 影像.....	46
圖 4.13 刮痕測試之刮痕軌跡影像.....	47
圖 4.14 臨界荷重與氮化鈦關係圖.....	49
圖 4.15 臨界荷重與(TiN thickness) \times (packing factor) 關係圖.....	50
圖 4.16 刮痕臨界荷重與硬度值關係圖.....	51
圖 4.17 (a) 試片編號 S3 在應變量 10.4% 之 Y 字形裂紋.....	53
圖 4.17 (b) 試片編號 S6 在應變量 18.4%之嚴重剝離.....	53
圖 4.18 試片編號 S9 之裂紋與應變曲線圖.....	54
圖 4.19 試片編號 S9 之裂紋影像.....	55
圖 4.20 氮氣分壓對鍍有鈦中間層試片附著性的影響.....	62
圖 4.21 基板偏壓對鍍鈦中間層試片附著性的影響.....	63
圖 4.22 界面極限剪應力與(TiN thickness) \times (packing factor)的關係....	64
圖 4.23 試片在 $1N\ H_2SO_4+0.05M\ KSCN$ 溶液中的極化曲線圖.....	70

圖 4.24	試片 S1~S4 在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中的極化曲線.....	71
圖 4.25	試片 S5~S8 在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中的極化曲線....	72
圖 4.26	試片 S9~12 在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中的極化曲線.....	73
圖 4.27	試片 S13~16 在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中的極化曲線....	74
圖 4.28	試片 T5~T8(Bias=40V) 在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中 的極化曲線.....	75
圖 4.29	試片 T2,T6,T10,T14(PN ₂ =1.0 mtorr)在 1N H ₂ SO ₄ +0.05M KSCN 溶液中的極化曲線.....	76
圖 4.30	試片 304 不銹鋼、(Ti+304 不銹鋼)、S2、T2 在 5% NaCl 溶液 中的極化曲線.....	77
圖 4.31	氮化鈦鍍層經硫酸溶液極化掃描後之腐蝕型態.....	78
圖 4.32	氮化鈦經硫酸溶液極化掃描後基板之腐蝕生成物.....	79
圖 4.33	試片在硫酸溶液中之腐蝕電流密度與氮化鈦厚度關係.....	80
圖 4.34	試片在硫酸溶液中之腐蝕電流密度與(氮化鈦厚度)*(堆積因子) 關係圖.....	81
圖 4.35	試片在硫酸溶液中之臨界電流密度與(氮化鈦厚度)*(堆積因子) 關係圖.....	82
圖 4.36	試片在氯化鈉溶液中之腐蝕電流密度與(氮化鈦厚度)*(堆積因	

子)關係圖.....	83
圖 4.37 氮化鈦經鹽水噴霧實驗測試後之表面形態影像.....	86
圖 4.38 氮化鈦覆膜厚度與堆積因子在鹽水噴霧測試下的腐蝕影響...	87
圖 4.39 氮化鈦與鍍有鈦中間層試片之鹽水噴霧實驗腐蝕性質比較...	88
圖 4.40 硫酸溶液中之腐蝕電流密度與界面極限剪應力的關係.....	91
圖 4.41 硫酸溶液中臨界電流密度與界面極限剪應力之關係.....	91
圖 4.42 擬擴散層對界面極限剪應力之影響.....	92
圖 4.43 擬擴散層與臨界電流密度的關係.....	93
圖 4.44 界面極限剪應力對臨界電流密度之影響.....	94
圖 4.45 基板偏壓與界面極限剪應力之關係圖.....	98
圖 4.46 氮氣分壓與界面極限剪應力關係圖.....	99
圖 4.47 硫酸溶液中基板偏壓與腐蝕電流密度關係圖.....	100
圖 4.48 硫酸溶液中臨界電流密度與基板偏壓關係圖.....	101
圖 4.49 氯化鈉溶液中基板偏壓與腐蝕電流密度關係圖.....	102
圖 4.50 鍍著鈦中間層與單層氮化鈦覆膜之氮氣分壓與臨界電流密度關係圖.....	103

誌謝辭

完成此一論文，代表求學生涯暫時告一段落。回首兩年研究生的日子，除了課業的研究與球場上的快意之外，總覺過得渾渾噩噩，不甚充實。無論如何，在人生漫長的旅途中，又是一嶄新階段的開始。

對於過去這兩年來，首先要感謝兩位恩師喻冀平教授及黃嘉宏教授的繫心指導，尤其黃老師人雖遠赴美國進修，在我實驗遇到瓶頸時仍不時提供意見；而喻老師對我課業以外的生活瑣事，亦常常關心與協助。實驗上的進展則首要感謝武陵及葉公的循循善誘，指點我許多操作儀器的技巧，並經常為我分勞解憂。祖師爺與盈徹更是身在軍中，心繫新館 304，令我們後生小輩倍感溫馨。耀明兄的電化學觀念帶領我初窺腐蝕現象之門徑，而豐彥學長為我解答了材料科學上的疑惑。立千哥則是咖啡閒情的良伴，更是我與文俊學弟疊城牆不可或缺的一角。對於諸位學長的幫忙和愛護，小弟銘感五內。另外，我要感謝實驗室夥伴育萍與鍾興的相互扶持，沒有育萍的協助，實驗將無法順利完成。學弟文俊更是與我心靈相通，常常提供我練功的好材料，一起進入高來高去的世界。有了大家的陪伴，兩年的生活才沒有白費之感。

另一方面，最要感謝曹鏞老師的教導，使我對籃球有更深入的體認；與球隊夥伴阿成、烏龜、興禮、金烏蛋、志揚的合作更是愉快，連續兩年贏得梅竹的勝利。而無兔子與念中在材料科學導論的指點，更不會有此研究所的資格。由衷感謝球隊所有隊員在我大學與研究所生活的惕勵、陪伴，我才沒有白費過去六年的時光。

謹將此一拙作獻於最愛我的父母親，請原諒我兩年中無法常常回家；謝謝兩個妹妹對父母的照顧，替我不在家時盡盡為人子的責任。最後感謝齡元對我的體諒，使我得以如期完成論文。感謝所有在我實驗上提供援手的朋友，謝謝你們的無私協助與抬愛。

劣者 佳揚 於新館 304R 1998

第一章 前言

由於各種工業及民生用途上的需求，藉由材料表面改質工程改進材料性質為現今常用的手段，而真空鍍膜工程更是獲得優異材料性能的快速方法。氮化鈦薄膜因其化學蝕性、金黃色澤與抗磨耗等各類物理特性，可顯著改善材料的機械性質及腐蝕抗性，延長切削工模具的使用年限，近來，在半導體和裝飾業的應用更是蓬勃發展。

鍍膜乃是有效利用某些性質優異的材料，以製程技術將此材料於基材上均勻散布一薄層，以節省此材料之耗費，並有效地利用此薄層的優異特性。在各類真空鍍膜的製程技術中，不論是初期的化學氣相沈積法至較新的物理氣相沈積法，其要求皆冀以較高的經濟效應與較低的環境代價，鍍著出品質最佳的薄膜。本研究所採用的HCD離子鍍著系統，具有高離化率(40% ~ 75%)、快速沈積速率(up to 1 μ m/min)、緊密原子堆疊與優良操控性等諸多特點，已被工業界廣為採用以合成各式硬膜。

本研究選用廣為使用之 304 不銹鋼作為氮化鈦薄膜之基材，根據田口式實驗規劃法，所規劃出微硬度最適化的鍍膜製程中，覆膜硬度值受到基板偏壓與氮氣分壓的影響較深，故針對基板偏壓與氮氣分壓

兩項參數，選取合適範圍進行一次一因子實驗。對於氮化鈦薄膜的硬度、結構與組成進行適當的分析，並以附著性與腐蝕抗性為本實驗之兩大焦點，探討製程參數對氮化鈦覆膜機械性質的影響性，並研究加入鈦中間層對氮化鈦薄膜附著性之效應，冀同時獲得附著性強與腐蝕抗性佳的覆膜。

第二章 文獻回顧

2.1 中空陰極放電式電漿離子鍍膜製程

電漿離子鍍膜乃是結合蒸鍍與濺鍍兩者的優點而加以改良的PVD鍍膜製程，其覆膜緻密度甚高於傳統真空蒸鍍，沈積速率甚快於濺鍍製程，而且覆膜與基板間擁有極佳的附著性。在各種電漿離子鍍膜系統中，中空陰極放電式電漿離子鍍膜法（hollow cathode discharge plasma ion plating, HCD）的離子化程度為40% ~ 75%，僅次於電弧蒸鍍法（Arc evaporation）；但是電弧蒸鍍法普遍有微粒存在於覆膜本體當中，造成覆膜性質的劣化，是以本離子鍍著機組實為一披覆薄膜的合適選擇。此製程在1966年由Dugdale[1]開發出用於有效產生電子源及離子源，後經日本真空冶金—TIGOLD公司改良成今日廣為運用的生產機型。此設備的電子束源乃利用高融點金屬(Ta)製成一直徑約6mm的中空電極，於此電極與盛裝蒸發源的水冷銅坩堝間連結高週波(RF)與直流(DC)電源[2]；在中空陰極管內通入惰性氣體(Ar)後啟動電源，管內氣體被高週波離化後作用於中空管上，中空管遭受離子衝擊的作用逐漸升溫到2000°C而放出熱電子，而管內氣體離化增殖的發生使得中空電極電子密度增加，是以中空陰極管藉著電漿氣體放出電子成為電子源；電子受到陽極蒸發材的吸引，加速到達蒸發材表面進行加熱蒸發與衝擊離化。電子行

進過程中將和氣體原子撞擊產生正離子與電子，此正離子受到陰極的吸引而與中空管作用產生二次電子，電極間以此維持其電漿放電的行為。

此蒸發源伴隨著反應性氣體的導入，生成氧化物、氮化物及碳化物等陶瓷膜，所得覆膜之緻密性與遍著性良好，其特色如下：

- (1) 低電壓、高電流的電子束使蒸發粒子離化。
- (2) 蒸發速率高，最高可達 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 。
- (3) 輝光放電壓力範圍 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ torr。
- (4) 電子束點大，可對熱傳性不佳的物質進行均勻蒸發。

2.2 覆膜性質

2.2.1 附著性

所謂的附著性〔3〕指的是兩種連續且相接的表面之間的作用力。根據 ASTM 定義附著力："附著力乃是兩種表面藉著鍵結力或機械黏固力或兩者同時作用來維持此二表面結合的情形。" ("The condition in which two surface are held together by valence or by mechanical anchoring or by both together.")。在薄膜工程中，鍍著上的膜層能否與基板緊密的結

合在一起，爲此膜層能否推廣運用的首要考量，其次才需考量覆膜的各種機械性質，諸如，覆層硬度、抗磨耗性、抗腐蝕性...等性質。雖然覆膜層的附著性是如此重要的性質，然而，迄今爲止仍然缺少一種可以將附著性量化的方法。目前用以評估附著性良窳的方法中，最常用爲人使用的乃是刮痕硬度測試 (Scratch Test) [4-6]，可作爲判定覆膜附著性在覆膜品質、耐久性、及對環境穩定性的依據。其工作原理爲測量垂直施加於覆膜上方並導致破裂的臨界負荷重(Critical Load)。此法雖然簡單易得而廣爲接受，但根據 Steinmann 等人的研究[7 -8]，鍍層厚度、鍍層及基材表面粗糙度、基材硬度、摩擦力與摩擦係數等，甚至壓頭半徑大小與刮痕速率等因素皆會影響此一臨界負荷重。由於綜合多種覆膜與基板之複雜行爲，加上所施加之荷重作用於界面上呈現的是壓應力的行爲多於張應力或剪應力之行爲，因此想要以理論模式加以解釋刮痕硬度測試的結果並不容易，故採用週期性斷裂法理論解釋覆膜之附著性。

2.2.2 覆膜的界面型態

覆膜與基材間的附著性主要與兩者的界面型態有關，圖 2.1 爲 Pulker [9] 於 1984 年所提出的幾種可能界面型態，包括陡峭型(abrupt)、化合

物型(compound)、擴散型(diffusion)、擬擴散型(pseudo-diffusion)、不規則型(irregular)或者是上述各類的混合。當覆膜與基材間有極少的化學反應或相互擴散發生時，可發現陡峭的界面層，此時粗化基材表面可以增加附著性；至於化合物界面層乃因材料彼此發生化學反應形成介金屬化合物，通常較薄的界面層呈現較好的附著性；而擴散型界面層為材料彼此間互溶，此型界面層的化學組成與晶格大小擁有明顯的梯度式變化；至於擬擴散界面層由 Mattox 等人〔10〕在 1965 年說明此型常見於高能量粒子佈植、濺射及電漿離子鍍膜製程中，起因於基材原子濺射後受到氣相粒子的反向散射，造成覆膜材料與基板原子發生混合，是以即使在不發生相互擴散的情形下，仍能呈現梯度式的界面層。

2.2.3 覆膜應力型態與週期性斷裂法

覆膜的耐久性(durability)主要決定於其應力的行為，界面的應力狀態更直接影響覆膜與基材間的附著性質。事實上，不論薄膜在何種製程下形成，都存在某一應力狀態。通常壓應力為我們所期望之鍍層應力狀態，此應力狀態對裂縫的擴張有較佳的抗性。覆膜的應力型態可分為幾種：第一種是外應力，主要是受到外來力量的衝擊，如承載薄膜的組

件組裝不妥；第二種是熱應力，來自覆膜與基材間熱膨脹係數的差異；第三種是內在應力，或稱為成長應力，此為覆膜材料內部原子非位於最低能量處所造成。

週期性斷裂法(Periodic cracking method)為測量薄膜與基材間界面極限

剪應力(Ultimate shear stress of interfaces)的一種方法[11]：若將鍍層連同基材一起施以拉力，由於基材與鍍層機械性質的差異，使得基材與鍍層產生不同的軸向位移，如圖 2.2，因而造成界面間產生剪應力，此剪應力隨著基材與鍍層軸向應變量差異的變大而增加。界面剪應力的累積將於鍍層上衍生正向拉應力，當此拉應力大小達到鍍層斷裂強度時，會使得脆性鍍層產生斷裂，這些裂紋一般皆垂直於外加拉力方向而且其斷裂方式具有週期性；由不同應變下衍生的裂紋數量及寬度，可求得界面間的極限剪應力值。

關於界面極限剪應力的理論推導做假設如下：

- (1) 基材為延性材料，且鍍層為脆性材料。
- (2) 鍍層極薄，因而界面剪應力所衍生於鍍層之拉應力在厚度方向是均勻分佈的。

(3) 鍍層在破裂前遵守虎克定律(Hook's law)，即鍍層破裂前為彈性變形。

(4) 鍍層與基材間的拉應力不足以使鍍層與基材脫離。

圖2.3為斷裂覆膜的受力狀態圖，經由力平衡的關係式：

$$\sigma(x) \times w \delta = \int_0^x \tau(x) w dx \dots\dots\dots(1)$$

其中 w 為試片寬度； δ 為鍍層厚度； $\sigma(x)$ 為鍍層所受之拉應力；

$$\sigma(x) = \frac{1}{\delta} \int_0^x \tau(x) dx \dots\dots\dots(2)$$

$\tau(x)$ 為離鍍層自由端距離為 x 之界面剪應力。

假設界面剪應力之分佈為正弦函數 [17]：

$$\tau(x) = \tau_{\max} \times \sin \frac{2\pi x}{\lambda_{\max}} \dots\dots\dots(3)$$

由(2)、(3)可得：

$$\tau_{\max} = \frac{\pi \cdot \delta \cdot \sigma_f}{\lambda_{\max}} \dots\dots\dots(4)$$

經由實驗測量臨界裂紋寬度 (λ_{\max}) 與臨界鍍層斷裂強度 ($\sigma_f = E \times \epsilon$ ，虎克定律)；代入(4)式可求得界面極限剪應力， τ_{\max} 。此界面極限剪應力值代表覆膜內部殘留壓應力的大小，其與覆膜的附著強度大小有密切關係。而欲研討其中的關連性，必須對鍍層與基材界面的各類狀

圖 2.1 覆膜與基材間各種界面型態簡圖[8]

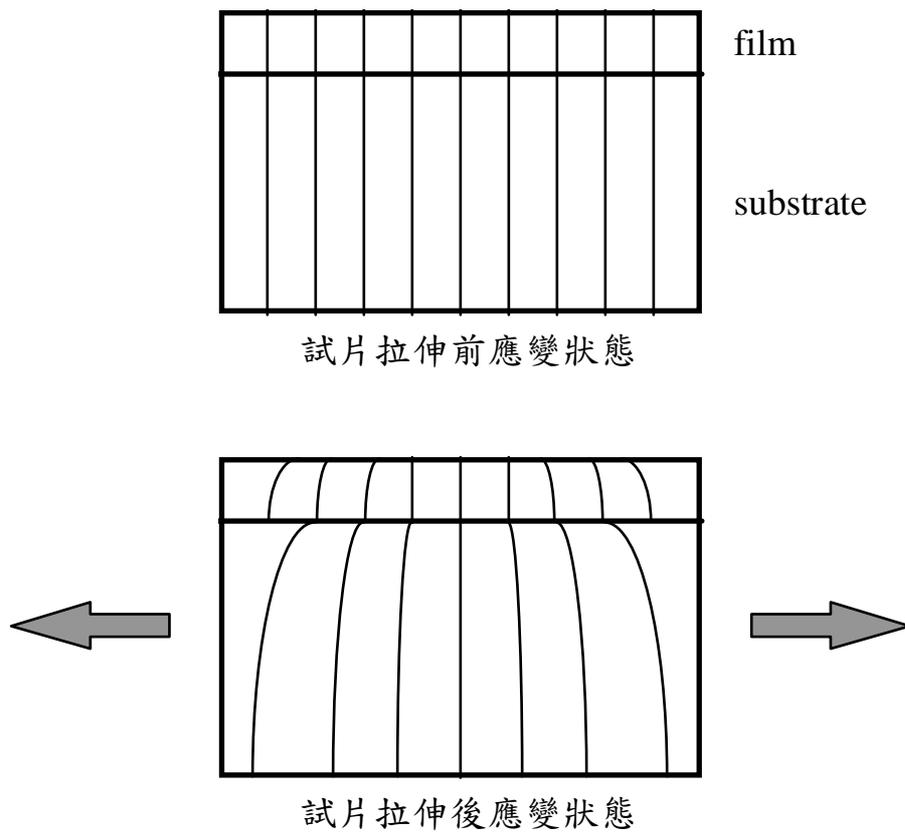


圖 2.2 基材與鍍層受拉應力作用之應變狀態

態有深入的了解，包括界面成份分佈、界面微結構、界面應力型態等；此外，薄膜的組成、微結構，甚至表面缺陷亦是影響覆膜性質的重要因素。

根據以往的研究顯示，界面極限剪應力的升高為殘留壓應力的貢獻，殘留壓應力的增加有提昇鍍層抵抗塑性變形的能力，亦即硬度值有提高的趨勢[12]。而在D2工模具鋼上披覆氮化鈦膜，其附著性隨界面擴散層厚度的增加而增加，鍍膜過程的平均溫度愈高，擬擴散層也愈厚，而加上鈦中間層對於附著性的提昇則有明顯幫助[13]。

2.3 氮化鈦薄膜性質

氮化鈦薄膜擁有面心立方晶體結構(FCC)，室溫下的晶格常數 $a_0 = 4.240\text{\AA}$ [14]，楊氏係數 $E = 640\text{GPa}$ [15]，滑移系統為 $\{110\}\langle 110\rangle$ [16]，融點大約 2949°C ，硬度值分佈為 $H_v 740\sim 4000\text{ kgf/mm}^2$ [17~20]，其腐蝕

抗性、化學鈍性、導電性、磁性與金黃色彩使其廣用於工模具、電子元件及裝飾用途上[21、22]。附錄B.圖中可知，TiN_x可於相當大的成份範圍內穩定存在。

不同的反應性電漿離子鍍膜製程所產生的覆膜在物理性質上差異頗大，且與沉積的參數有關[23]。氮氣的分壓、覆膜的沉積速率、基板的溫

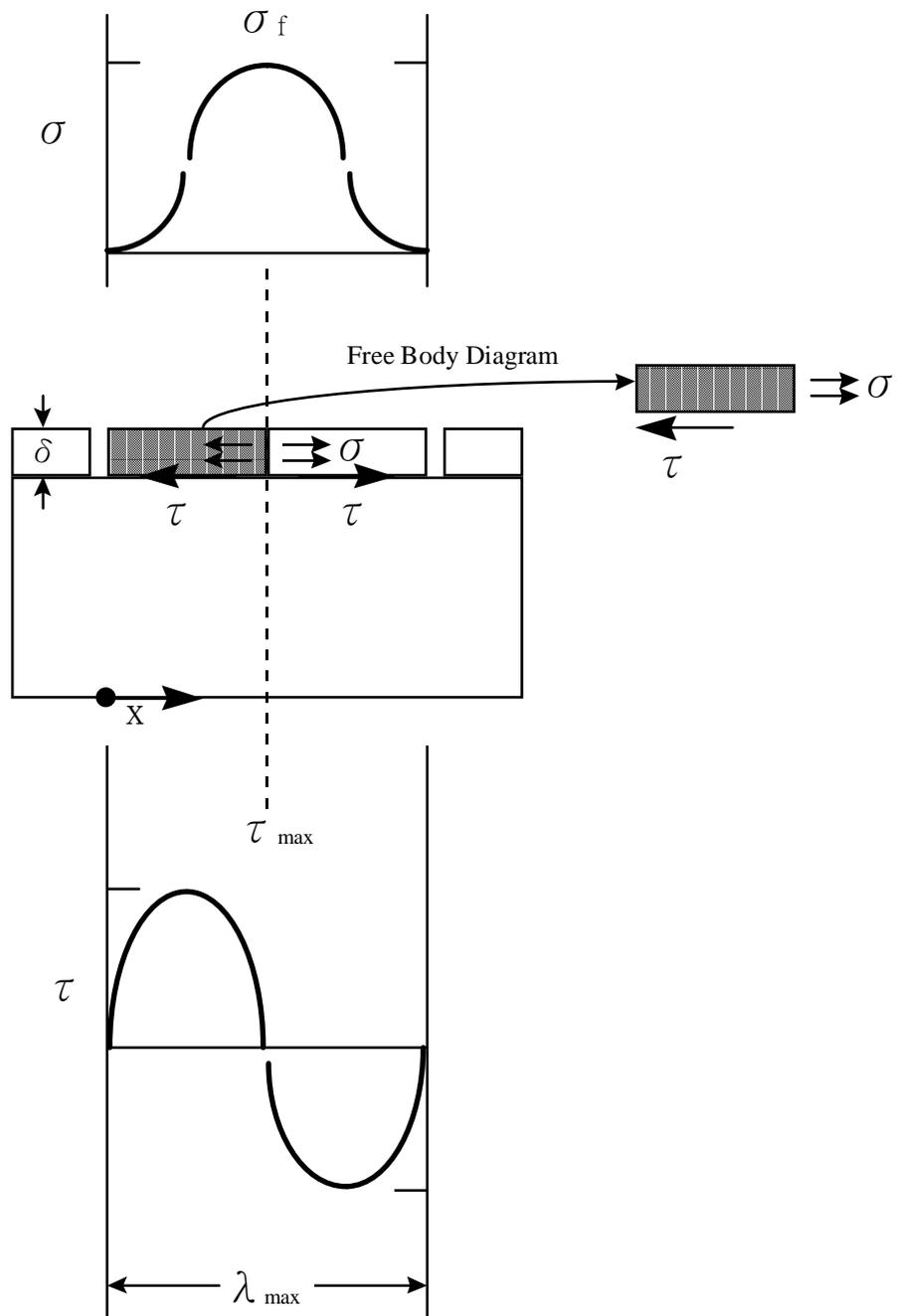


圖2.3 斷裂覆膜的受力狀態圖

度與基板外加負偏壓等鍍膜參數皆會影響氮化鈦覆膜的性質。在大多數的電漿離子鍍膜製程中，通入氬氣以利於產生電漿並稀釋反應性氣體，

調整氮氣與氬氣的比例可控制氮化鈦覆膜之化合計量(stoichiometry)比。

雖然在高氣壓環境下操作可使電漿放電較均勻，但因離子與原子遭遇較多的電荷碰撞卻使其衝擊能量降低，故未能增加沉積速率。

2.4 氮化鈦薄膜被覆鋼材之腐蝕抗性

腐蝕的一般定義為金屬受環境因素影響產生分解反應而造成質量的損失；不論由熱力學或是電化學觀點來看，其過程皆可視為電子從陽極(金屬)移動至陰極(另一金屬或同一金屬之其他部位)。當電極(金屬)非處於平衡狀態，有一淨電流由電極表面流出或流入，造成電位的改變時，此一現象稱為極化(polarization)。一般而言，腐蝕反應並非立即可觀察出來，大部分的腐蝕現象都是長時間累積所得，隨環境與材料的不同而有時間快慢的差異。在評估材料的腐蝕抗性時，多以強加電位的方式使材料處於電位不平衡的狀態，快速獲得腐蝕現象來模擬真

實的腐蝕行爲。此即動態極化掃描電化學測試的理論基礎，爲研究腐蝕抗性常用的方法。

雖然氮化鈦薄膜的化學鈍性強，但物理氣相沈積法所鍍著硬膜或多或少會在表面形成孔隙(pores)或針孔(pinholes)等缺陷，造成基材失去屏蔽而與腐蝕環境接觸的途徑。由於氮化鈦薄膜與基材比較之相對鈍性，導致基材受到迦凡尼(galvanic)與孔蝕(pitting)腐蝕的攻擊，形成局部腐蝕的現象。許多改善局部腐蝕的方法已被提出，包括增加鍍層厚度[24]，改變薄膜結構[25]，複合多層硬膜[26]，及改變基板偏壓[27]等。根據 Michalski [28] 等人的研究指出，氮化鈦薄膜鍍著在鋼材表面的腐蝕性質主要決定於氮化鈦的結構與基材本身的性質，另外薄膜的表面粗糙度與多孔性(porosity)等表面缺陷易引起局部腐蝕發生，影響薄膜之腐蝕抗性[29]。爲研究局部腐蝕的效應，Takumo [30]與 Hitoshi [31] 等人以 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液定出 HCD 鍍膜系統之表面針孔缺陷比率，且發現氮化鈦覆膜之腐蝕狀況隨厚度增加而有明顯改善。Chyou [32] 等人以鍍著 TiN 薄膜的不銹鋼試片進行硫酸溶液的陽極極化掃描測試，結果發現：硫酸溶液會強烈地影響 TiN 的腐蝕行爲，在 20~36N 的硫酸溶液中，氮化鈦的腐蝕速率非常低。Chyou 並提出吸附模式(adsorption model)加以說明：氮化鈦在此濃度的硫酸溶液中，由於 HSO₄⁻

與 SO_4^{2-} 等陰離子吸附在 TiN 表面，造成此電極趨於貴重的(noble)，致使腐蝕速率降低。而 C.B. In [33] 等人發現，腐蝕抗性與覆膜厚度有很大的關係，當厚度大於一臨界值時，腐蝕抗性有顯著的改善。此外，Chen[34] 等人在氮化鈦覆膜與低碳鋼基材間鍍著鈦界面層，經由鹽水噴霧腐蝕試驗的結果發現，不論試片是否鍍著鈦界面層，均無法避免遭受腐蝕環境的破壞。

第三章 實驗方法

本研究之實驗方法主要分為下列幾部分：

- (一) 鍍膜製程實驗：由最適化實驗的結果(附錄 A)發現：基板偏壓(V_b)與氮氣分壓(P_{N_2})兩項參數為影響微硬度值最顯著的參數。因此，本研究選定基板偏壓與氮氣分壓的範圍進行氮化鈦薄膜的鍍著，以了解製程參數之變化對覆膜機械性質及腐蝕抗性的影響。表 3.1 為本階段實驗之參數規劃。此外，為改善氮化鈦薄膜的附著性與探討鈦中間層的影響力，本研究選定兩組參數範圍加入鈦中間層，實驗參數值如表 3.2 所示。不論有無鈦中間層，所有的試片均進行附著性、腐蝕和微硬度等測試，並對部分試片進行縱深分析，期望能對其性質有更深入的瞭解。
- (二) 覆膜性質測試：包括超微硬度 (Ultra-Microhardness) 測試、鹽水噴霧(Salt Spray)腐蝕測試、動態陽極極化掃描測試、覆膜界面極限剪應力測量、刮痕測試(Scratch Test)及覆膜堆積因子(Packing Factor) 測量。
- (三) 覆膜結構與成份分析：包括薄膜縱深成份分析(SIMS)、薄膜結晶成相分析 (XRD) 與X光光電子能譜分析儀(XPS) 。

實驗之簡要流程如圖3.1所示。

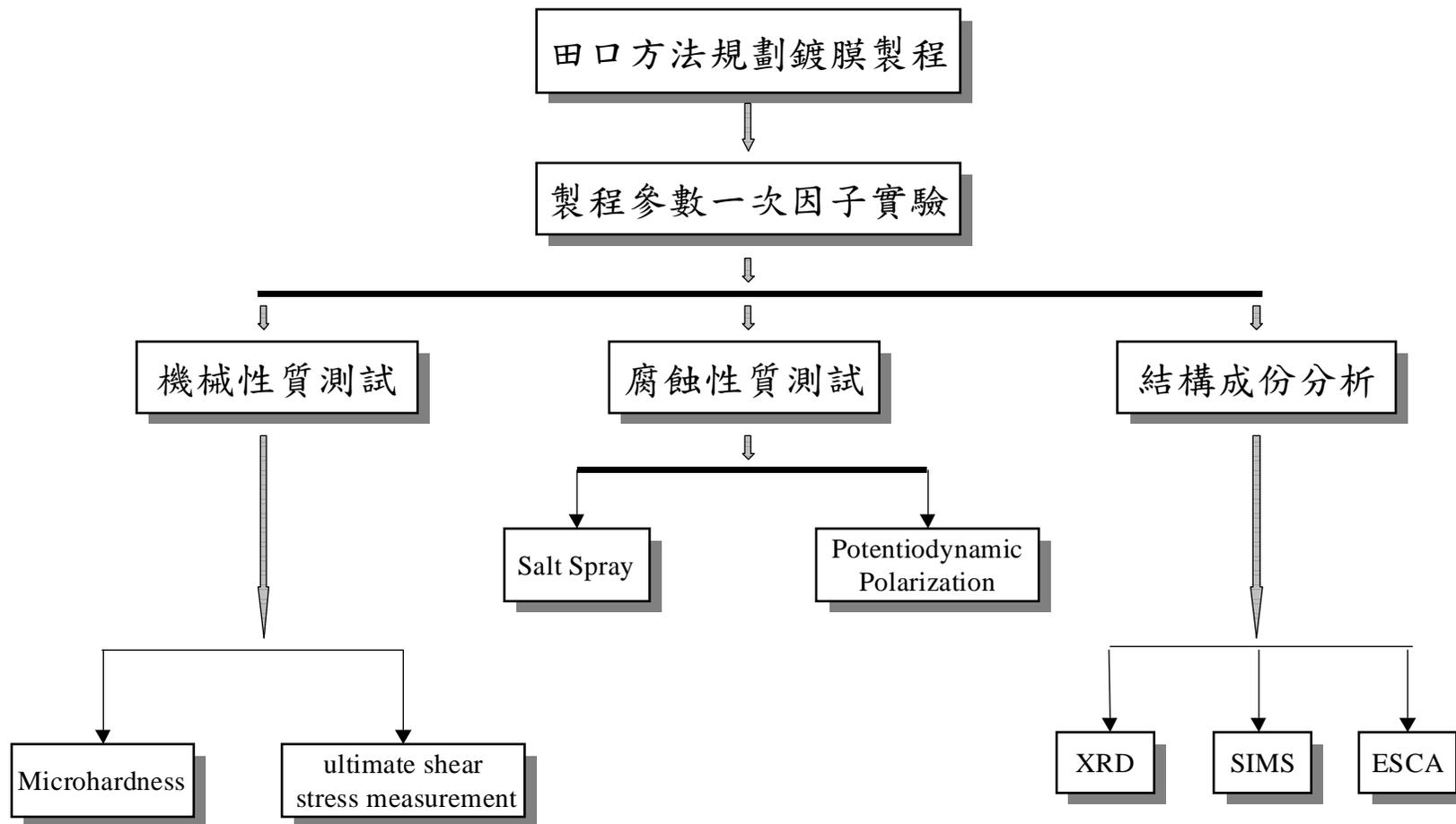


圖3.1 實驗簡要流程圖

表 3.1 製程參數條件表

鍍膜條件 實驗編號	PN ₂ (mtorr)	Vb (V)	平均溫度 (°C)	平均離子 電流 (A)
S1	0.5	20	366	1.29
S2	0.5	40	362	1.29
S3	0.5	60	361	1.32
S4	0.5	80	372	1.72
S5	1.0	20	358	1.73
S6	1.0	40	363	1.50
S7	1.0	60	363	1.65
S8	1.0	80	374	1.81
S9	1.5	20	386	1.85
S10	1.5	40	371	1.68
S11	1.5	60	366	1.68
S12	1.5	80	388	2.12
S13	2.0	20	376	1.66
S14	2.0	40	363	1.58
S15	2.0	60	392	2.07
S16	2.0	80	364	1.78

註一：基板初溫為 350°C；鍍膜電流為 200 A。

註二：TiN 鍍膜時間為 20 分鐘。

註三：氬氣分壓(PAr)固定為 0.9 mtorr。

表 3.2 製程參數條件表

鍍膜條件 實驗編號	PN ₂ (mtorr)	Vb (V)	平均溫度 (°C)	平均離 子電流 (A)
T2	0.5	40	395	1.85
T5	1.0	20	388	1.82
T6	1.0	40	395	1.74
T7	1.0	60	398	1.84
T8	1.0	80	390	1.89
T10	1.5	40	384	1.76
T14	2.0	40	397	1.75

註一：基板初溫為 350°C；鍍膜電流為 200 A。

註二：Ti 鍍膜時間為 5 分鐘，氬氣分壓(PAr) 為 1.0 mtorr

註三：TiN 鍍膜時間為 20 分鐘，氬氣分壓(PAr) 為 0.9 mtorr

3.1 鍍膜製程實驗

本研究採用日本 VMC-TIGOLD 公司 (Vacuum Metallurgical Cooperation)所生產之中空陰極放電式電漿離子鍍膜機(Hollow Cathode Discharge Ion Plating Coater , HCD-IP)鍍著氮化鈦薄膜，本鍍膜機之系統結構簡圖見附錄C。

3.1.1 304 不銹鋼試片前處理

本研究採用之 304 鏡面不銹鋼基板在送入鍍膜機之前必須先進行前處理步驟，如下所述：

- (1) 超音波洗淨：分別以丙酮與甲醇溶液進行試片的超音波洗淨，以除去試片上的油脂與水份。
- (2) 預抽：經過前段的表面處理，將試片置入真空乾燥器中預抽約二十分鐘，以去除試片表面殘留的水份與有機溶劑。

3.1.2 鍍膜製程

- (一) 抽真空：試片置入真空腔體內，抽真空至最終壓力約達 1×10^{-5} torr，以確保覆膜之純度。並利用電阻加熱器對基板加熱，以達到所需的基板初溫。
- (二) 離子轟炸：通入 0.08torr 的氬氣(Ar)與 250V 的電壓對試片進行十分鐘的離子轟炸(ion bombardment)，以完全清除試片表面的污染物與增加成核點，有助於覆膜的 formed。

(三) 鍍膜：利用氬氣(Ar)啟動中空陰極電子槍以產生電子束對金屬鈦(Ti)進行蒸發與離化，同時通入反應性氣體(N₂)，在基板外加負偏壓的電漿環境下，氮化鈦(TiN)以反應的方式沉積在基板上。鍍膜完成後，試片在真空腔體中冷卻至室溫再取出。

(四) 鈦界面層：爲了評估薄膜與基板間界面層的影響，本實驗另在氮化鈦鍍層與304不銹鋼之間鍍一層鈦膜，鍍膜時間爲5分鐘，氬氣分壓(P_{Ar})爲 1.0 mtorr，鍍膜功率(P)爲 200A，基材偏壓(V_b)爲 -40V，基板初溫爲350°C。鈦膜鍍完後，將所有參數調至鍍氮化鈦膜之設定值，然後接著鍍TiN薄膜。

3.2 覆膜性質測試

3.2.1 超微硬度測試

爲了解氮化鈦薄膜在機械性質上的表現，最廣爲接受的方式乃是採用微硬度測試。由於薄膜的微硬度測試往往會受到基材的影響，造成荷重愈大所測得硬度值愈低的結果。爲了消弭這項缺點，獲得單純的薄膜硬度，一般而言，當壓痕長度小於6倍膜厚時可以合理忽略基材的貢獻。了本研究採用超微硬度機 (MXT50-UL型)，其荷重範圍從0.1 gf到50 gf。選取壓痕深度與長度比約爲1：30的角錐形鑽石壓頭(Knoop Indenter)，經由光學顯微鏡觀測壓痕長度以讀取硬度值。機台底座加裝桌上型防震臺

(table top isolator)，以避免因震動所造成的誤差。對於氮化鈦等硬質膜的硬度測試，受限於光學顯微鏡的解析度，荷重低於1gf的壓痕因不易觀測而將提高人為的誤差。基於以上考量，本實驗選用5gf荷重測量氮化鈦薄膜硬度值。此外，Knoop壓痕器的施壓速率(loading speed)為 $40 \mu\text{m}/\text{sec}$ ，施壓停留時間(dwelling time)為10秒，以防止壓痕因彈性恢復而導致尺寸的變化。

3. 2. 2 覆膜厚度與氮化鈦堆積因子測量

鍍膜後的試片以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察試片之截面，藉由高倍率放大以量測出氮化鈦薄膜的厚度(t ; μm)，並由微量天秤測量鍍膜後，試片單位面積所增加的淨重(W ; g/cm^2)，可計算得氮化鈦薄膜的密度(d ; g/cm^3)： $d = \left(\frac{W}{t \times \text{Area}} \right) \times 10^4$ 。以實驗所得之氮化鈦密度(d)除以理論密度值($5.39 \text{ g}/\text{cm}^3$)即為TiN的堆積因子。其中，加入鈦中間層的兩組實驗試片，其氮化鈦薄膜淨重必須扣除鈦層的重量(鈦膜厚度 \times 試片面積 \times 金屬鈦之理論密度 $4.507 \text{ g}/\text{cm}^3$)。

3. 2. 3 動態陽極極化掃描

爲了探討氮化鈦薄膜在各類環境下之腐蝕抗性，採用了 $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ 混合溶液與 $5\%\text{NaCl}$ 等兩種溶液進行動態陽極極化掃描，以測試鍍著氮化鈦之試片在電化學上的影響。實驗前先將金屬導線固定在

試片上，使用冷鑲埋(cold mounting)暴露出試片的待測面積，溶液的配製均採用18MO-cm的去離子水。實驗以Solartron 1286電位儀配合動態電位掃描軟體進行 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液與5%NaCl溶液之腐蝕測試；電位的測量以飽和甘汞電極(Saturated Calomel Electrode, SCE)為參考電極(Reference Electrode, RE)；輔助電極(Counter Electrode, CE)為白金電極(Pt)，圖3.2為此系統的裝置簡圖。

進行極化掃描之前，先將測試溶液通入高純度氮氣進行1小時的除氧，再將試片置於測試溶液中三十分鐘，使試片與溶液達成平衡，並得到一自然腐蝕電位($E_{corr.}$)，然後進行實驗。實驗在室溫的情況下進行，硫酸溶液電位掃描的範圍從-800mV(vs. SCE)至800mV(vs. SCE)，掃描速度為0.5mV/sec，氯化鈉溶液則從-500V(vs. SCE)至400mV(vs. SCE)，然後反方向回掃至-350mV(vs. SCE)，以觀察其孔蝕現象(pitting)。腐蝕電流($I_{corr.}$)的決定採用Tafel extrapolation method[34]：以 $E_{corr.}$ 為基準，上下各掃描250mV，可得到一包含陰極極化與陽極極化的曲線，如圖3.3所示，並以這兩區域的直線部份往 $E_{corr.}$ 方向外插，則這兩條直線交點的電流密度即為 $I_{corr.}$ 。

3.2.4 鹽水噴霧腐蝕試驗

為評估材料經鍍膜後在惡劣環境中的腐蝕抗性，本法是依照符合中國國家標準CNS-4158-H2040及ASTM-B117的要求[35、36]，使用鹽水噴霧

試驗機將氯化鈉溶液的試驗液，以霧狀噴灑於被覆膜上的一種腐蝕試驗方式，試驗的主要條件如下表所示：

項目	試驗中
氯化鈉溶液濃度 (g/l)	50
鹽水pH值	6.5~7.0
噴霧量 (ml/80cm ² /hr)	1.0~2.0
壓縮空氣壓力(kgf/cm ²)	1.0
鹽水桶溫度 (°C)	35
壓力桶溫度 (°C)	47
試驗室溫度 (°C)	35
試驗室相對濕度	94%
實驗時間	500小時

由此測試可做有效的鍍膜品質評估，即當覆膜不良而有孔洞(pin-hole)或其他型態的缺陷存在時，即失去對基材的保護作用，經由腐蝕液的侵蝕將使材料表面產生腐蝕生成物，是以此法來評估鍍膜的品質優劣為一簡易而有效的方式。

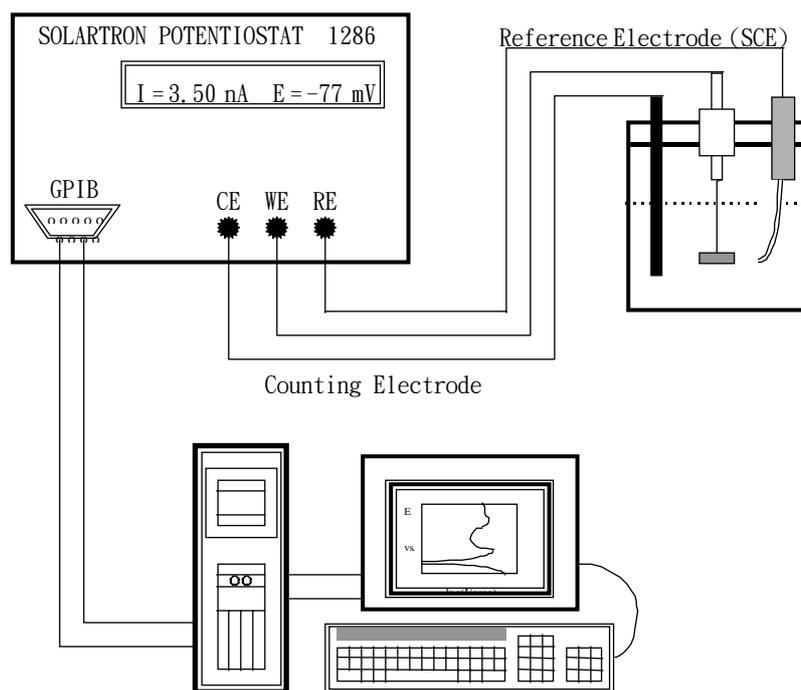


圖 3.2 動態極化掃描系統裝置簡圖

圖 3.3 Tafel extrapolation method [34]

3. 2. 5 覆膜界面極限剪應力分析

在 Jeol-JSM-5300 型掃描式電子顯微鏡鏡內使用 Jeol-T330-TSLD 型臨場拉伸機(使用 Mode A :60Hz)，觀測覆膜表面在拉伸過程所產生的裂痕數目以計算覆膜界面極限剪應力。其測試步驟如下：

- (a) 界面極限剪應力測試試片規格如圖 3.4。
- (b) 將試片置於臨場拉伸機中，以 0.6mm/min 拉伸速率進行拉伸。仔細觀察裂痕大量出現之時機（每個試片不同，大約為試片變形量達 2~ 4 % 時）。在放大倍率 750× 或 1000× 時針對多點拍照並計算其平均裂痕數。
- (c) 以試片變形量(strain)為橫軸，平均裂痕數為縱軸作圖，取圖上飽和裂痕數出現處的半高裂痕數，作為估計最大界面極限剪力計算時所必須知道的臨界裂痕數目。

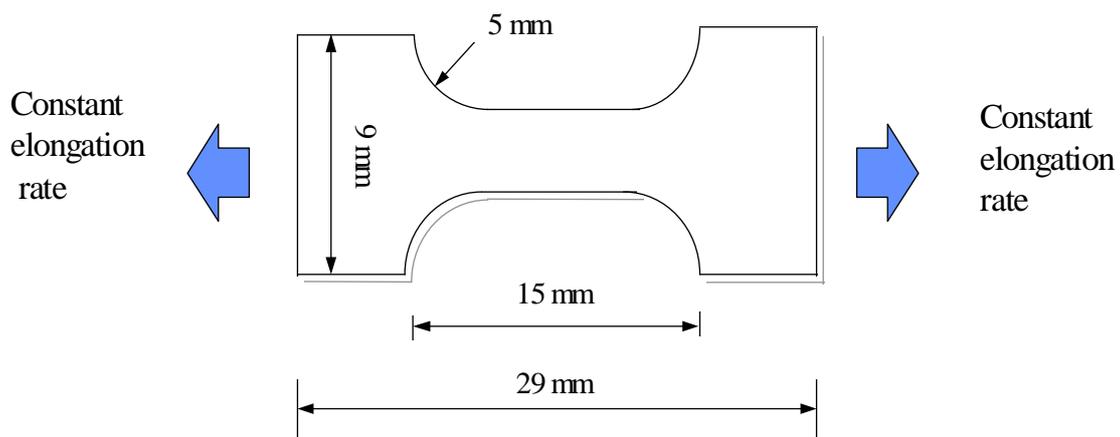


圖 3.4 週期性斷裂法測量界面極限剪應力之試片規格

3.2.6 刮痕附著力測試(Scratch test)

本實驗係採用美國 Quad Group 公司製造之 Universal Test, Romulus III 型測試機執行刮痕附著力之測試。其測試方法係採用連續施加荷重之方式。而且測試機能夠以列印方式輸出感測訊號，即刮針(Stylus)感應到之正向壓力(Normal force)，橫向力(transverse force)，摩擦係數(friction coefficient)和音波發出(acoustic emission)，如圖 3.5 所示。

本實驗採用之刮痕測試條件如下列所記：

鑽石刮針曲率半徑： $R = 300 \mu m$

荷重施加範圍： $0 - 50 N ; 10 N/mm$

荷重施加速率： $100 N/min$

刮痕附著力測試後，其在 TiN 薄膜所產生之刮痕，如圖 4.12 所示。

至於所謂之臨界附著力(Critical load)之判定，本實驗定義為：在刮痕內第一個橫向裂痕所對應之 normal force[40]，此即為低臨界荷重(low critical load)。因此若需要得到某一試驗之 critical load，吾人必須利用光學顯微鏡去觀察並尋找出第一個痕像裂痕，並且量測出其與起始刮點之距離，然後對應到前述訊號印表(如圖 3.5 所示)中之 normal force，而得知其 critical load。每一個氮化鈦覆膜試片均做三次之刮痕測試，然後求其平均值。

圖 3.5 刮痕測試訊號圖

3.3 覆膜結構與成份分析

3.3.1 薄膜縱深成份分析

使用新竹清大貴重儀器中心的 CAMECA IMS-4F 二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 進行縱深分析，採用 O_2^+ 離子束撞擊試片靶，將撞擊出的粒子激發為二次離子，此二次離子經兩個電磁鐵偏轉後，以質譜儀蒐集後由各種元素的標準能譜判定之，隨濺射時間 (sputtering time) 的增長，如此逐漸深入而撞擊出的離子將被視為縱深方向的元素分佈。除了氫元素外，所有元素皆可測出。

3.3.2 薄膜結晶成相分析

為瞭解薄膜結晶成相的各種特性，本實驗利用 X 光繞射法測量氮化鈦薄膜的結晶結構、組織優選方向與結晶晶格常數等性質。

優選方向結晶強度測量：

本實驗以 Rigaku D/MAX-B 型 18KW 水平旋轉式 X 光繞射儀測量 TiN(111) 的優選方向結晶強度，此繞射儀以 40KV、150mA 的電子束撞擊旋轉銅靶而激發出 X 光，其波長為： $K\alpha 1=1.5405 \text{ \AA}$ 、 $K\alpha 2=1.5444 \text{ \AA}$ 、 $K\beta=1.3922 \text{ \AA}$ 。

在此定義 TiN(111) 優選方向結晶強度如下：

$$\frac{I_{(111)}}{I_{(111)} + I_{(200)}}$$

$I_{(111)}$ 與 $I_{(200)}$ 分別為(111)繞射峰與(200)繞射峰之強度

測量時採用對稱性布拉格繞射法，偵測器移動範圍： $2\theta = 30^\circ \sim 70^\circ$ (TiN(111)之繞射角為 36.663° ，TiN(200)之繞射角為 42.597°)，掃描速度為 $4.0000^\circ/\text{min}$ 。結晶強度的計算均以繞射峰面積扣除背景值表示。

3.3.3 X 光光電子能譜分析

X光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，又稱為化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)，是一項重要的表面分析工具。當能量為 $h\nu$ 的X光入射於材料表面，把束縛能 E_B 的內層電子打出，則可偵測到具有動能 $K.E. = h\nu - E_B - \phi$ 的X光光電子(ϕ 為功函數)。於是元素核心的電子能階(core level)便可由電子束縛能 $E_B = h\nu - K.E. - \phi$ 測得，故可依此分析材料表面的組成元素。而此核心電子的能階在不同的化學鍵結下，會有不同能量的化學偏移(chemical shift)，亦可由此光電子動能的改變測得，此化學偏移的程度即可用來鑑別元素的化學狀態。

本實驗使用清華大學貴重儀器中心 PHI 5600 型X光光電子能譜儀進行覆膜表面氮化鈦之鍵結能量分析，採用的X光光源為Mg K α (1253.6eV)。實驗前先以Ar⁺離子清除覆膜表面的氧化層，Ar⁺濺射的工作電壓為4KV，電流為25mA，氣體壓力為4x 10⁻³Pa，濺射時間為4分鐘。

第四章 覆膜製程參數實驗與結果討論

4.1 氮化鈦覆膜成份與結構

4.1.1 覆膜表面鍵結型態與化合計量比

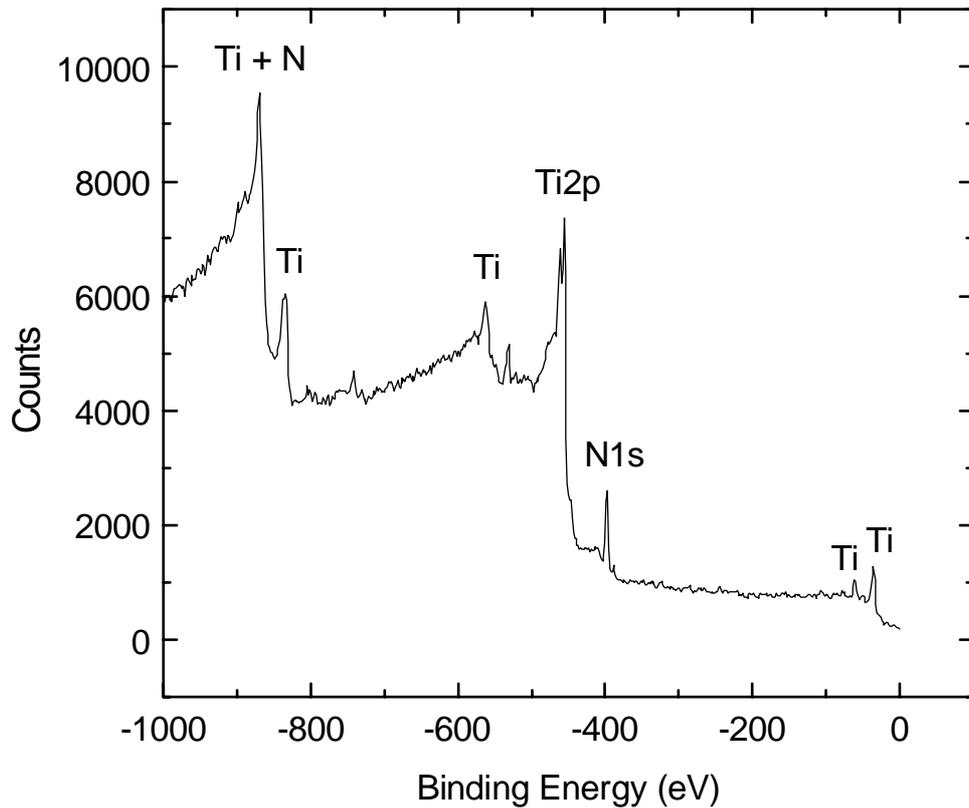
選取部分試片進行X光光電子能譜分析，由其能譜位移的情形鑑定氮化鈦覆膜表面之鍵結形式，結果發現所有分析試片表面的氮化鈦均為Ti_{2p3/2}與N_{1s}之鍵結型態，如圖4.1所示，其鍵結能量分別為-455.8eV與-396.9eV[37]，由此判斷大部分試片均以TiN形式存在。將Ti_{2p3/2}與N_{1s}的光電子峰扣除背景值求取面積後，分別除以原子敏感度因子(Atomic Sensitivity Factor；Ti_{2p}=2.001，N_{1s}=0.477) [37]，再將此結果相除，所得比值即為Ti與N的化合計量比。表4.1為此定量分析的結果(N/Ti composition ratio)，氮化鈦的組成分佈範圍N/Ti=0.593~0.904。

4.1.2 覆膜縱深成份分析

本研究將所有鍍著鈦中間層的試片進行SIMS縱深分析，依此估計TiN鍍層厚度與鈦中間層厚度，分析結果見於圖4.2中。SIMS結果顯

示，複合層覆膜之鈦膜厚度為 $0.15\sim 0.34\ \mu\text{m}$ ，氮化鈦覆膜厚度為 $1.64\sim 3.26\ \mu\text{m}$ 。

至於未鍍鈦中間層之試片，其氮化鈦厚度由 SEM 觀察截面測得，分佈在 $1.1\sim 2.95\ \mu\text{m}$ 之間。至於氮化鈦覆膜之內部組成，圖 4.2 中可看出整個鍍層之 Ti 與 N 以固定比例形成 TiN，直到鈦膜界面(二次離子縱深圖



的 Ti

圖 4.1 試片編號 S14 之 X 光光電子能譜圖

表 4.1 氮化鈦薄膜組成成份

Sample No.	[N]/[Ti]
S2	0.771
S5	0.904
S6	0.678
S8	0.593
S10	0.774
S14	0.762

與 N 的高度並不代表其數量比，僅可以其相對計量判讀原子變化趨勢)。

經此圖形可判斷出，N 原子可擴散出鈦中間層，但碳原子卻被阻擋在基板與鈦之界面。此原因可能是由於碳與鈦介層形成 TiC，因而妨礙後續之碳原子由基板擴散至鈦介層。另氧元素的縱深分佈與鈦元素的趨勢相近，考量系統之真空度，推論氧原子應是真空系統中之殘留氣體。以上證據可推測出：覆膜內部之氮化鈦比例與表面成份接近，在附錄 B 的 Ti-N 平衡相圖中，TiN_x 可穩定存在於大部分的成份範圍，在 500°C 附近其組成爲 TiN_{0.5}~TiN_{1.0}。表 4.3 中顯示，所分析之試片其 N/Ti=0.593~0.904，表示出覆膜中 Ti 原子的數目較多，氮原子位置產生空缺(vacancy)是可能之原因。

SIMS 還顯示另一重要的覆膜性質—擬擴散層厚度。將鈦與鐵訊號交界處所截出的波峰扣除背景值，取其半高寬視為擬擴散層厚度。由圖 4.2 比較，顯示編號 T6 試片之擬擴散層較窄。

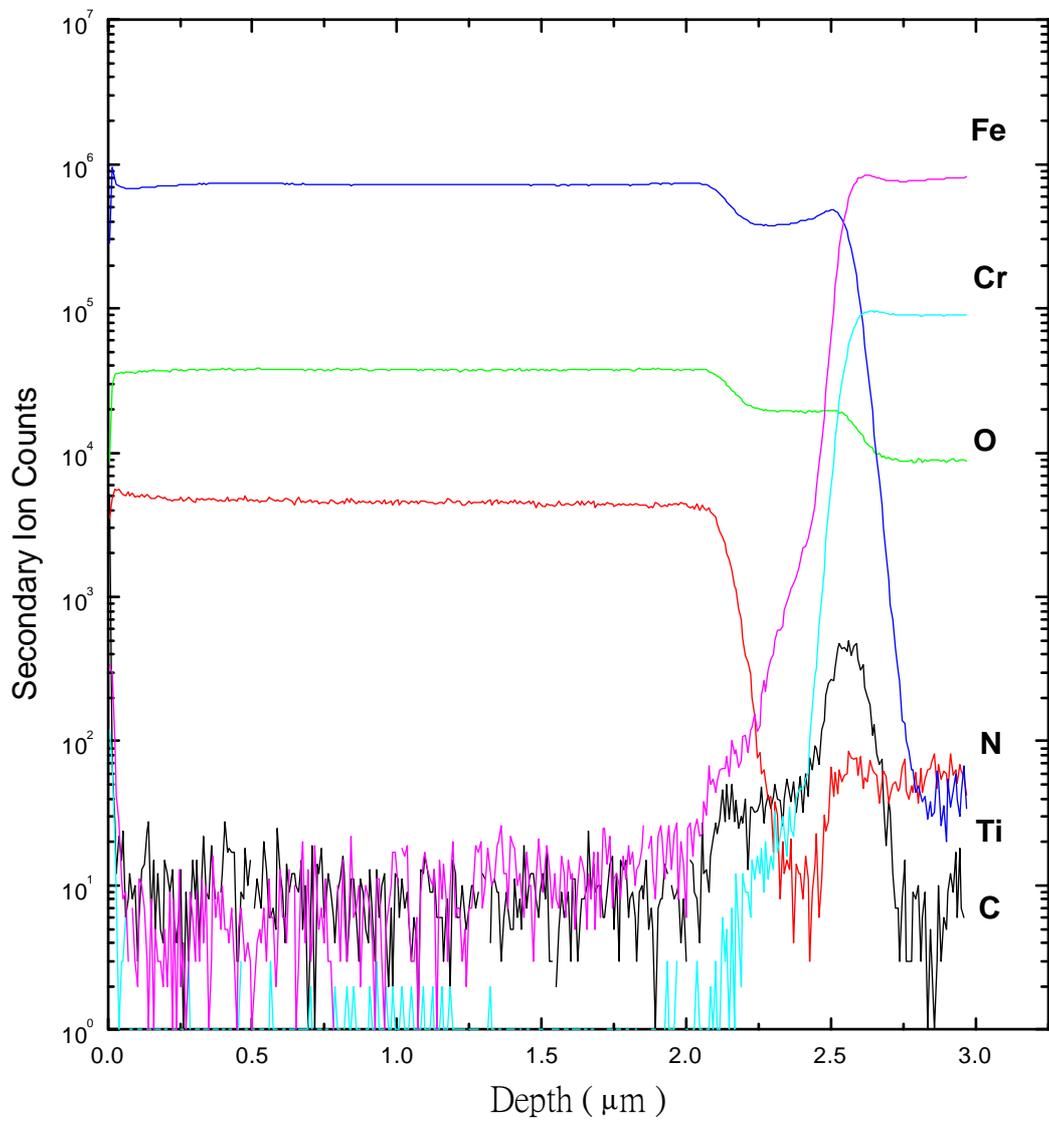


圖 4.2 (a) 編號 T6 試片之二次離子縱深成份分析

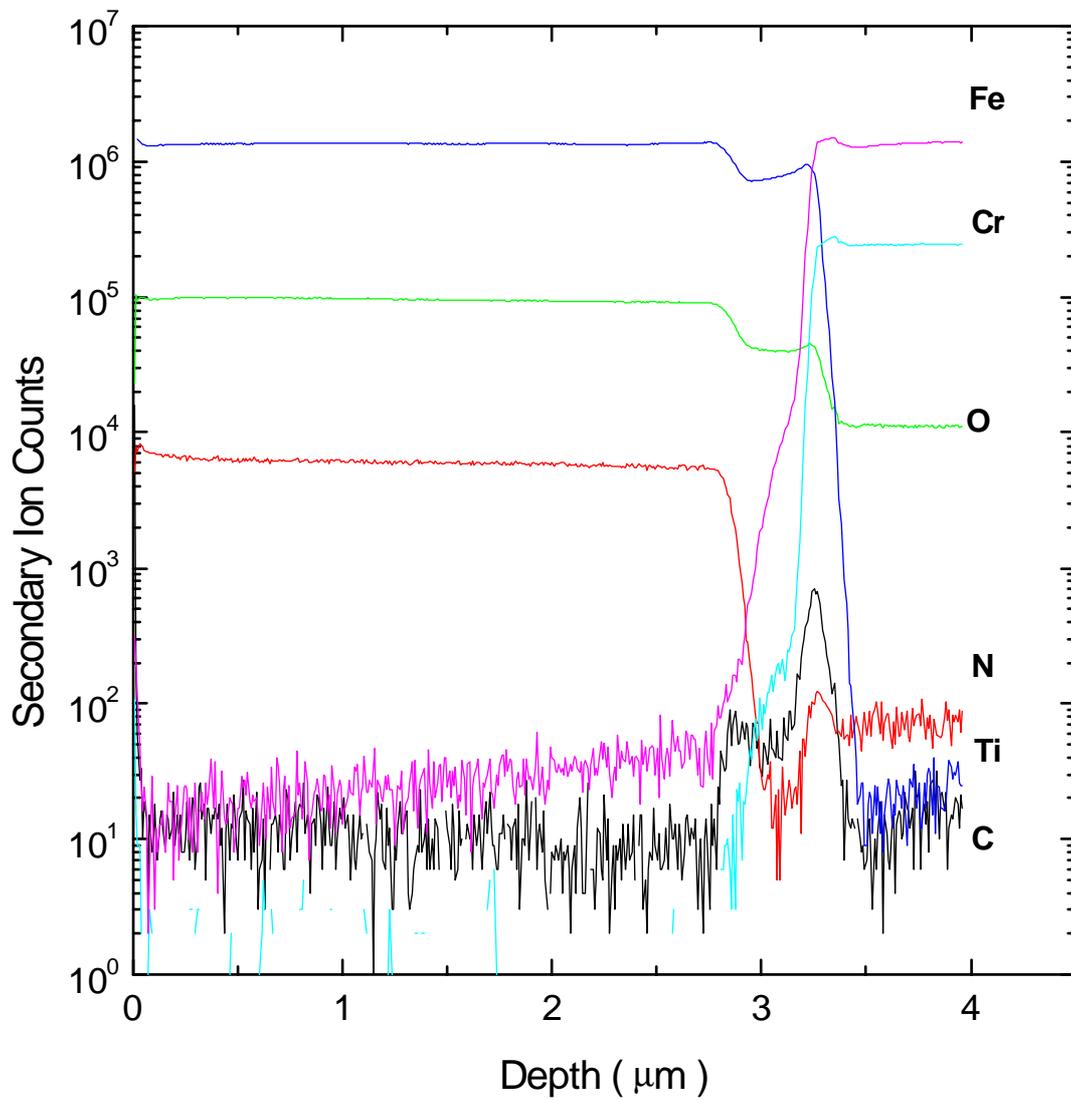


圖 4.2 (b) 編號 T10 試片之二次離子縱深成份分析

4.1.3 薄膜結晶成相

圖 4.3~圖 4.6 為利用對稱性布拉格繞射法所得之繞射圖，對不同之基板偏壓進行比較，圖中可見 3 個主要之 TiN 結晶方向：(111)、(200)、(220)。由於圖中(111)與(200)方向較明顯，故在計算上僅考慮此兩方向之貢獻。將氮化鈦(111)及(200)的繞射峰扣除背景值計算面積後，可求得氮化鈦(111)的優選結晶方向之強度。根據 X 光繞射的結果，本實驗的所有試片皆發現有 TiN(111)的優選方向；除了編號 S3 及 S4 的試片以外，TiN(200)的繞射峰只在基板偏壓低於-40V 時較顯著。對加上鈦中間層的試片而言，出現了 Ti(0001)及 Ti(10 $\bar{1}$ 0)繞射峰(圖 4.7, 圖 4.8)，而 Ti(0001)為鈦之最低表面能平面與緊密堆積面，而 Ti(0001)與 TiN(111)的結構相似，表示鈦層可誘使氮化鈦結構趨向(111)方向。不論在何種氮氣分壓下，TiN (111)的結晶強度隨基板偏壓的提高而增加；當偏壓為-80V 時，氮氣分壓一旦大於 1.0mtorr，加大氮氣分壓對 TiN(111)結晶強度已無明顯影響(見圖 4.9)。

在鍍膜過程中，基板偏壓的增加除了有助於吸附離子加速轟擊表面，增加吸附原子的動量，亦促使增加基材表面之缺陷與覆膜之應變能的效果。氮化鈦鍍層之最低應變能及最密堆積面出現在(111)方向，

但(111)方向卻非氮化鈦具有最低表面能的平面—因為(111)面為 TiN 之極性平面。對氮化鈦覆膜而言，(200)方向才是最低能量之平面，因此形成(111)優選方向乃是動力學因素，由於 Ti 轉變成 TiN 時之活化能減低或是 TiN 覆膜之應變能下降所造成的。

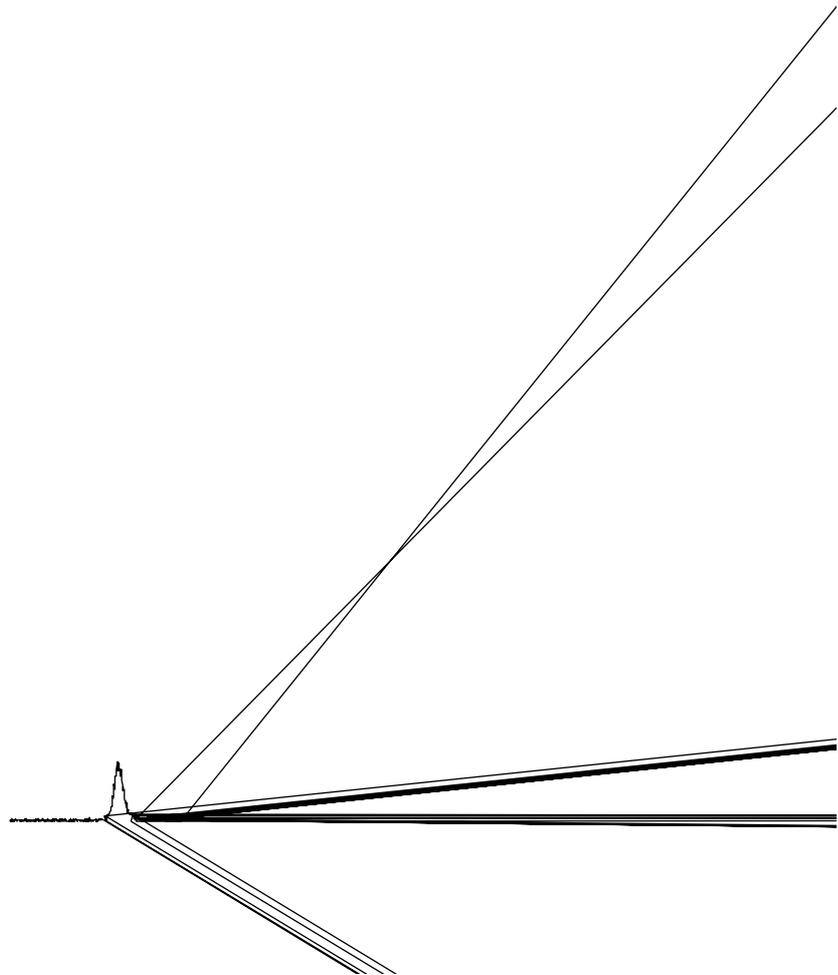


圖 4.3 試片編號 S1~S4 之 X 光繞射光譜

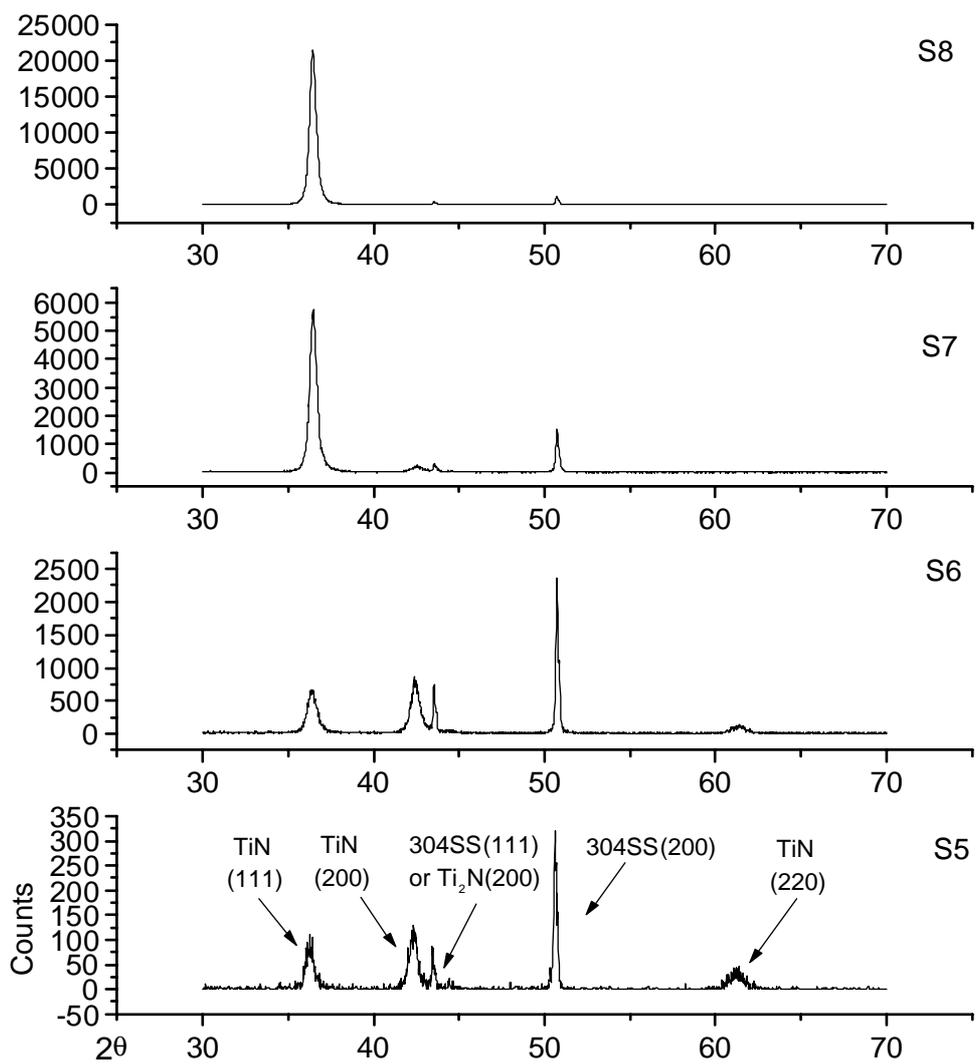


圖 4.4 試片編號 S5~S8 之 X 光繞射光譜

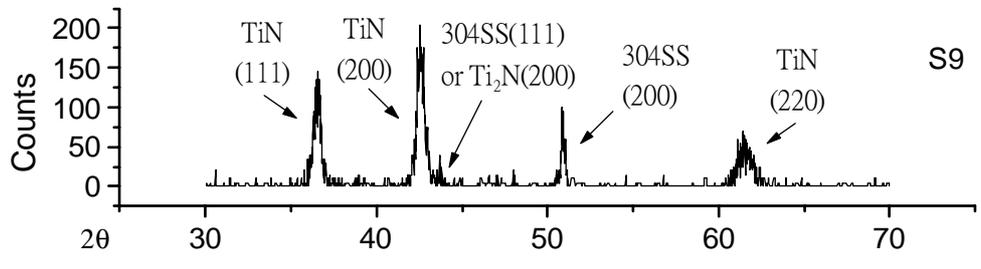
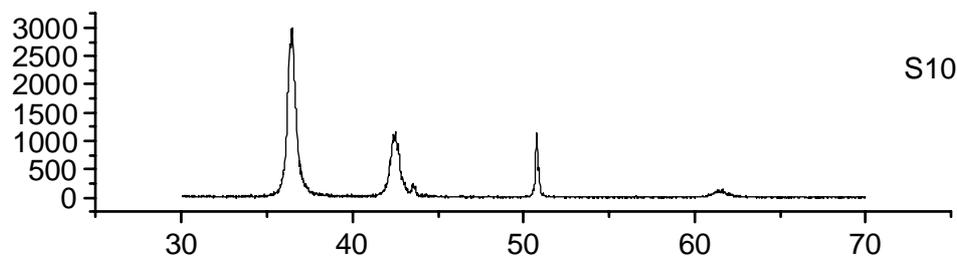
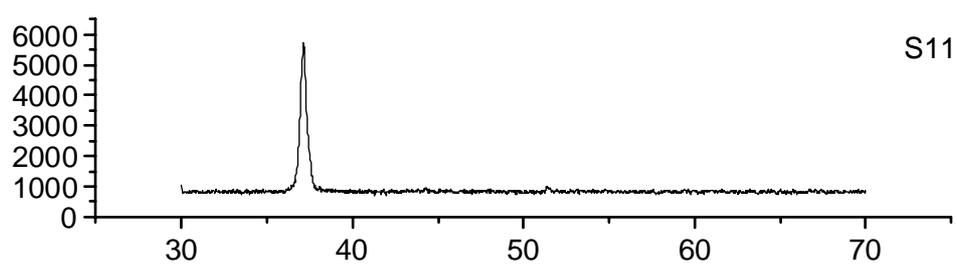
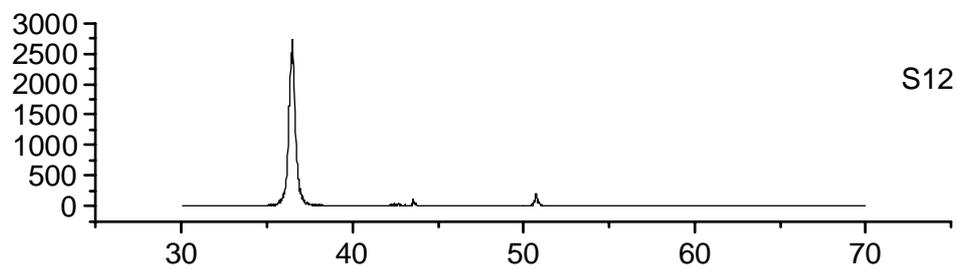


圖 4.5 試片編號 S9~S12 之 X 光繞射能譜

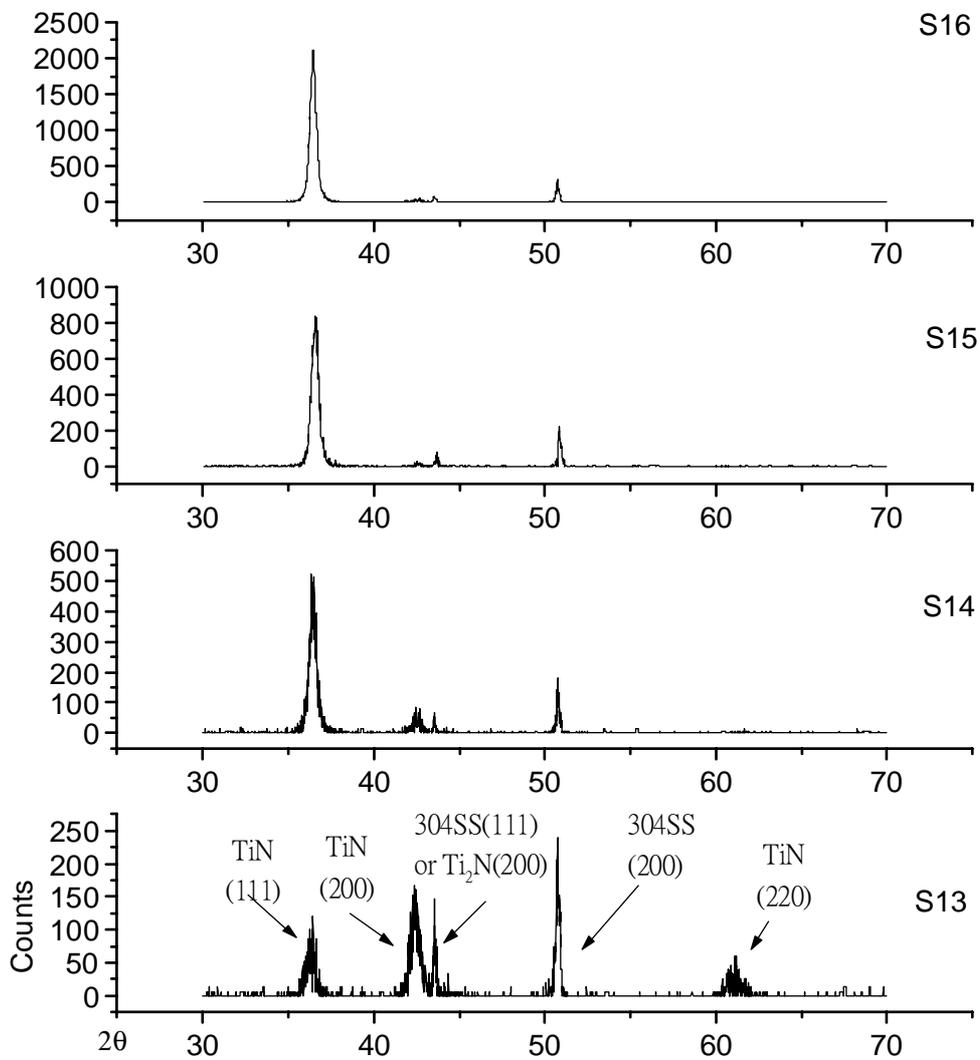


圖 4.6 試片編號 S13~S16 之 X 光繞射能譜

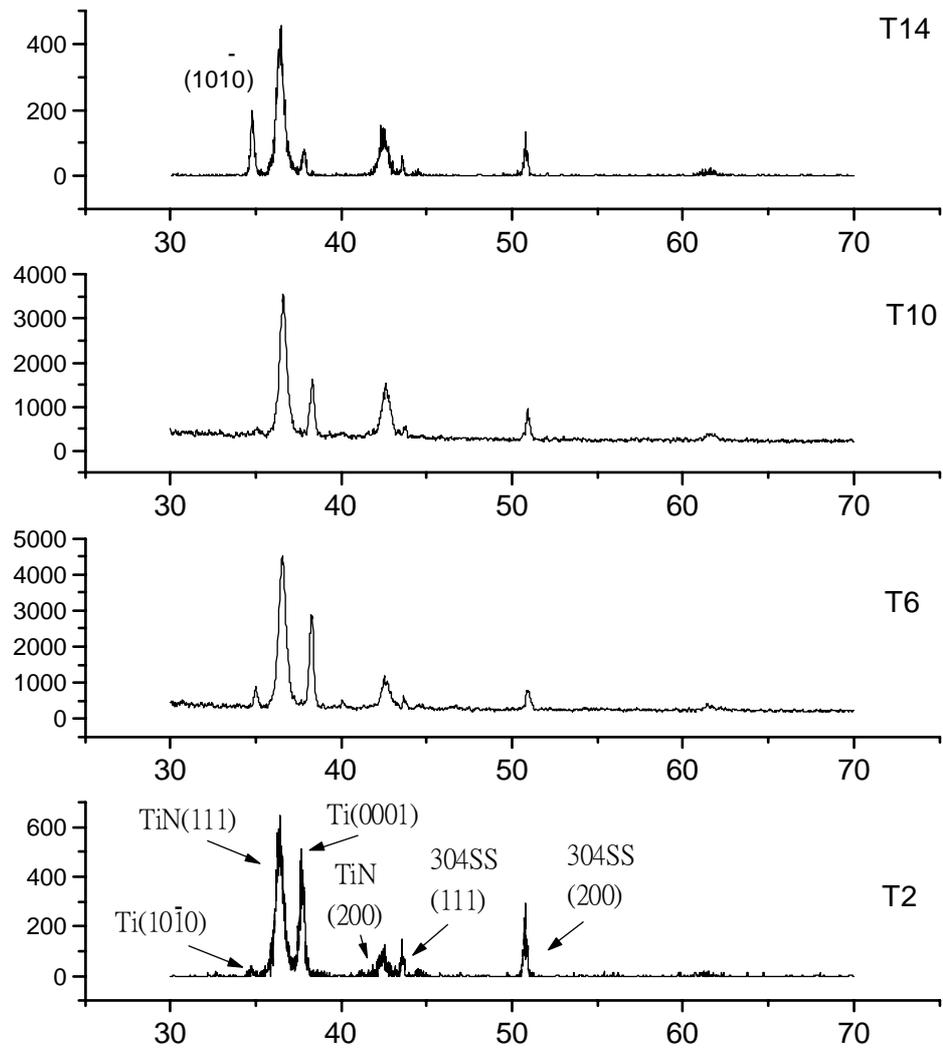


圖 4.7 試片編號 T2,T6,T10,T14(Bias=40V) 之 X 光繞射能譜

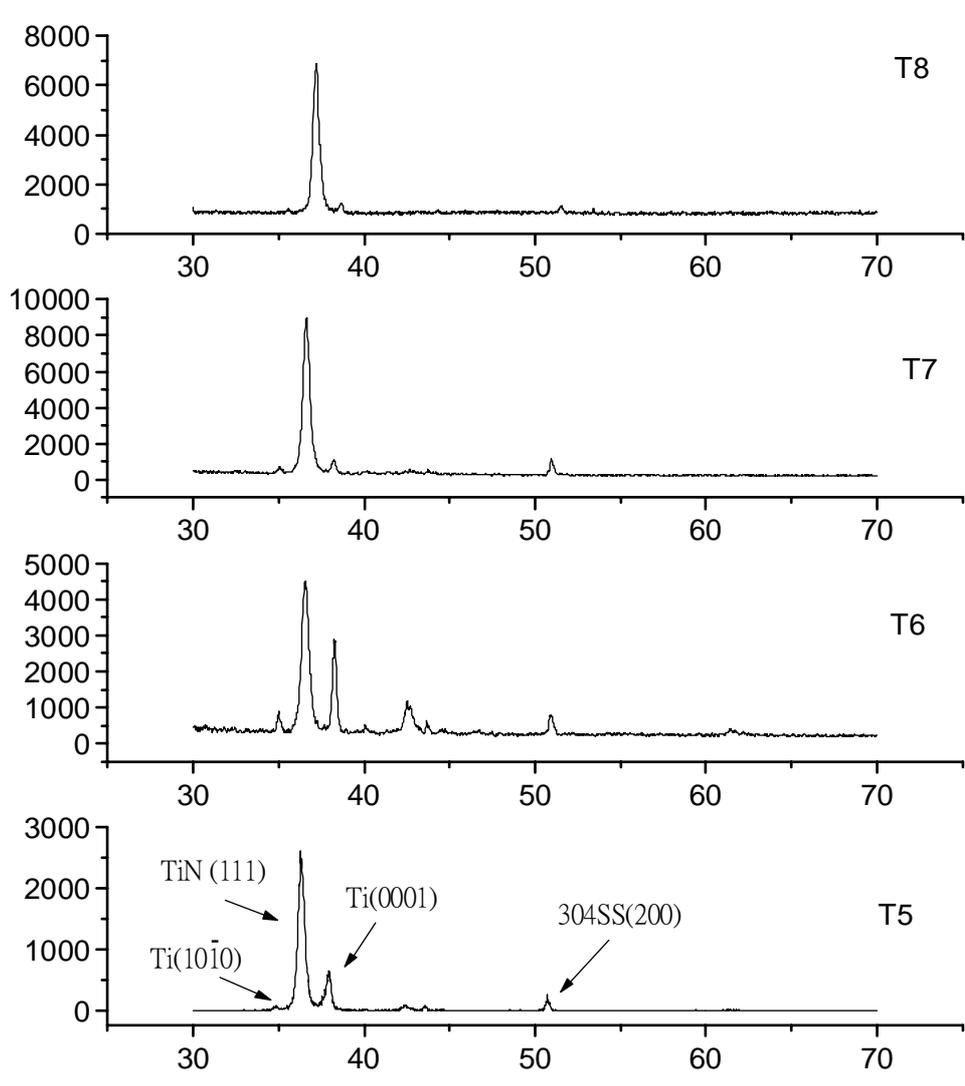
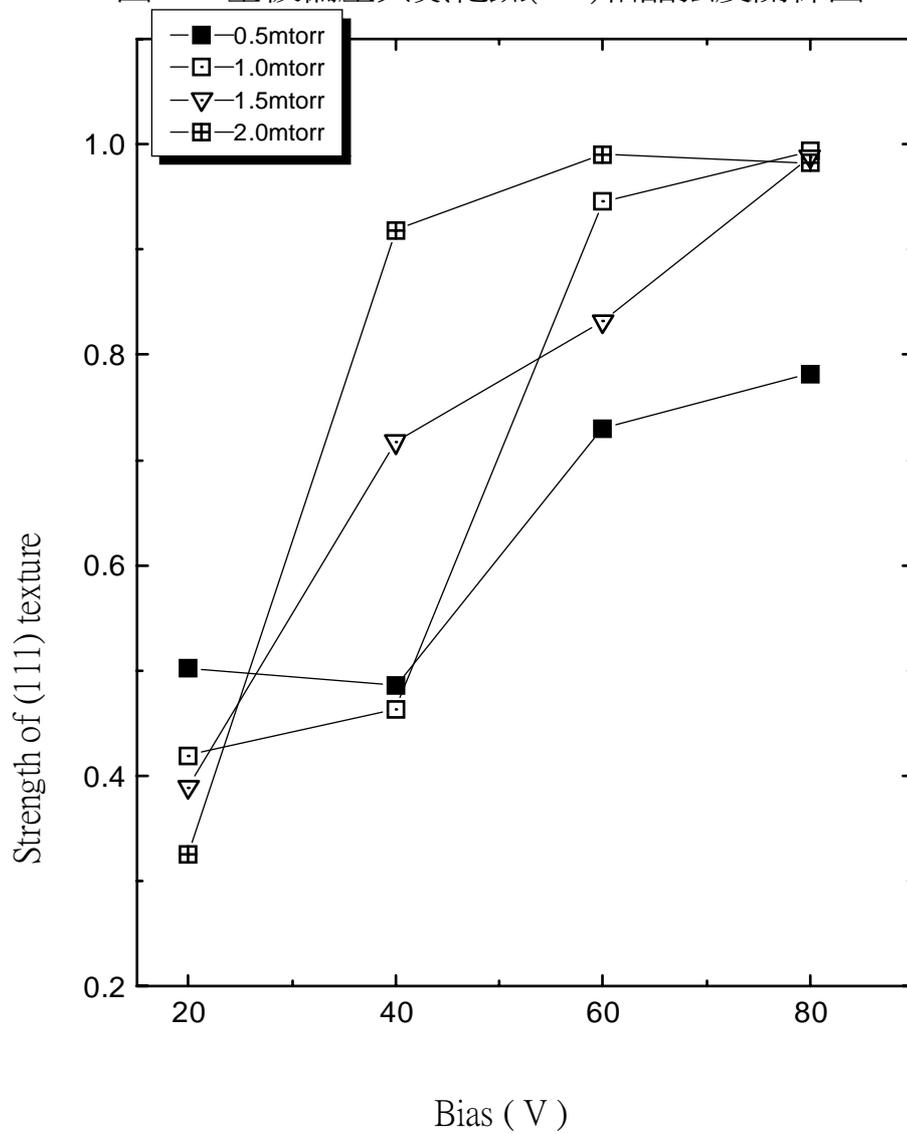


圖 4.8 試片編號 T5,T6,T7,T8($PN_2=1.0\text{mtorr}$) 之 X 光繞射能譜

圖 4.9 基板偏壓與氮化鈦(111)結晶強度關係圖



4.2 微硬度測試

為獲得符合耐磨耗的氮化鈦薄膜，硬度值是機械性質當中較容易測得且廣為接受的指標。為避免局部區域的差異，本研究採取十點量測的平均代表硬度值，本研究之硬度值列於如表 4.2 之中，而各試片之堆積因子、氮化鈦覆膜厚度及沈積速率等則列於表 4.3 。

依據表 4.2 與表 4.3 的硬度值結果，本研究所有試片的硬度約落於 1600~3200 kgf/mm² 之間，有效地改善了 304 不銹鋼之硬度。硬度乃是一種與原子間鍵結力有關的複雜性質，同時受到許多變數之影響，包括晶粒大小、晶界結構、應力狀態及薄膜纖構(Texture)等，欲探討其變化則需由覆膜的成份與微結構著手。根據 Chen 等人的研究結果[38]，當晶粒越小且覆膜呈(111)優選方向時對硬度有正面的效應；然而蔡育萍等人發現，TiN 覆膜之硬度值主要受到優選方向、晶粒大小及 Ti₂N 的出現與否等因素之多重影響[39]。而 N/Ti 組成也影響硬度值，一般來說，硬度值越高者通常化合計量會比較高，其關係如圖 4.11 所示。圖

4.10 為試片 S1~S16 之硬度值與製程參數關係圖，從製程上來探討，除了 S11 之外，氮氣分壓的增加有使硬度減低的趨勢；基板偏壓上升則明顯地使硬度值下降。氮氣分壓的增加可讓鈦、氮等氣相沈積原子加大碰撞機率，促使基板上的沈積反應加速完成，減少吸附多餘之氮原子，降低化合計量比；基板偏壓上升使覆膜內部壓應力減低，亦使硬度值變低。

表 4.2 製程參數實驗硬度測量值

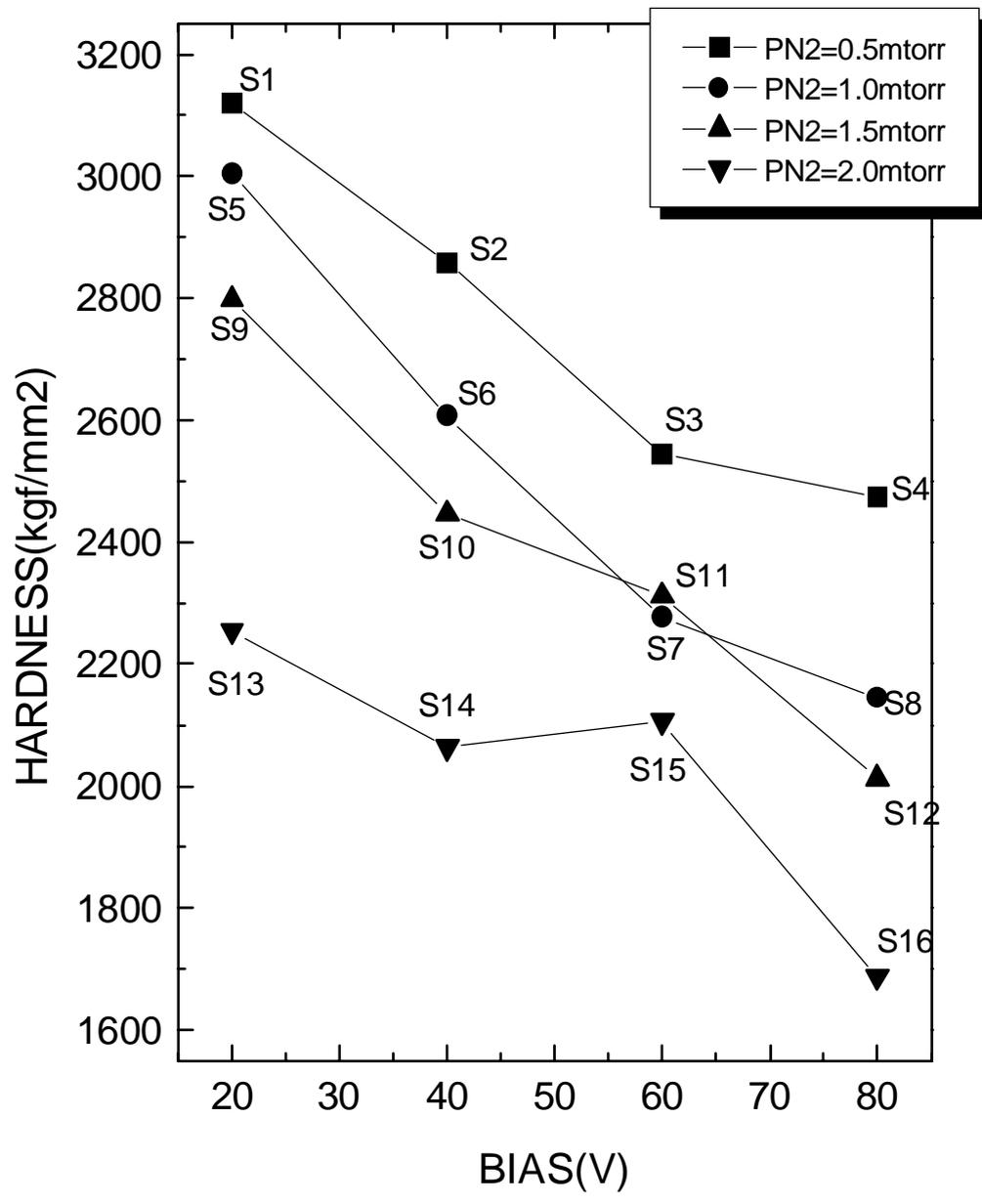
實驗 編號	硬度 測量 值 (Kgf / mm ²)										平 均
S1	3024	3127	3290	3221	3114	3207	3024	2904	3114	3180	3120
S2	3166	2880	2641	2611	2621	2904	2682	2975	2904	3193	2858
S3	2571	2757	2714	2562	2571	2236	2631	2395	2476	2523	2544
S4	2386	2672	2277	2495	2504	2672	2495	2285	2467	2495	2475
S5	3140	2939	2713	2823	3140	2790	3140	3248	3193	2904	3003
S6	2591	2562	2369	2641	2834	2449	2812	2571	2662	2571	2606
S7	2571	2386	2130	2108	2100	2260	2115	2495	2260	2326	2275
S8	2449	2051	2293	2137	2072	2137	2130	1937	2159	2079	2144
S9	3166	2823	2846	2693	2504	2693	2631	3140	2915	2571	2798
S10	2504	2404	2369	2318	2533	2352	2601	2404	2431	2552	2447
S11	2252	2378	2326	2386	2404	2504	2293	2236	2065	2269	2311
S12	1976	1996	1839	1996	2108	2093	2072	2144	1815	2079	2012
S13	2044	1918	2542	2086	2449	2197	2221	2285	2301	2495	2254

S14	1912	2010	2174	2030	2108	2122	2093	2159	1970	2058	2064
S15	2100	1996	2115	2269	2260	1996	2037	2010	2159	2115	2106
S16	1643	1539	1575	1494	1539	1857	1863	1869	1721	1770	1687
T2	2293	2326	2159	2175	2167	2378	2335	2360	2293	2352	2284
T5	2892	3290	3193	3062	3153	3436	3234	3024	3362	3290	3194
T6	2691	2562	2449	2611	2601	2504	2431	2621	2672	2746	2589
T7	2486	2440	2611	2562	2601	2378	2476	2229	2591	2386	2476
T8	2244	2108	2413	2514	2174	2182	2277	2190	2326	2533	2296
T10	2552	2486	2768	2682	2834	2746	3050	3127	2746	2757	2775
T14	2386	2395	2467	2352	2335	2293	2369	2581	2449	2378	2401

表 4.3 製程參數實驗 TiN 硬度值、厚度與沈積速率資料

實驗編號	硬度值 (kgf/mm ²)	TiN 膜厚 (μ m)	堆積因子	沈積速率 (nm/sec)
S1	3120	1.55	0.75	1.29
S2	2858	1.68	0.76	1.40
S3	2544	1.36	0.99	1.13
S4	2475	1.1	0.73	0.92
S5	3003	1.36	0.88	1.13
S6	2606	1.2	0.99	1.0
S7	2275	1.73	0.92	1.44
S8	2144	2.36	0.92	1.97
S9	2798	1.77	0.94	1.48
S10	2447	2.95	0.78	2.46
S11	2311	2.36	0.88	1.97
S12	2012	1.82	0.93	1.52
S13	2254	1.64	0.71	1.37

S14	2064	1.8	0.72	1.50
S15	2106	2.45	0.87	2.04
S16	1687	1.49	0.89	1.24
T2	2284	1.77	0.92	1.48
T5	3194	2.14	0.99	1.78
T6	2589	2.23	0.99	1.86
T7	2476	1.64	0.99	1.37
T8	2296	3.04	0.84	2.54
T10	2775	2.94	0.98	2.45
T14	2401	3.26	0.95	2.72



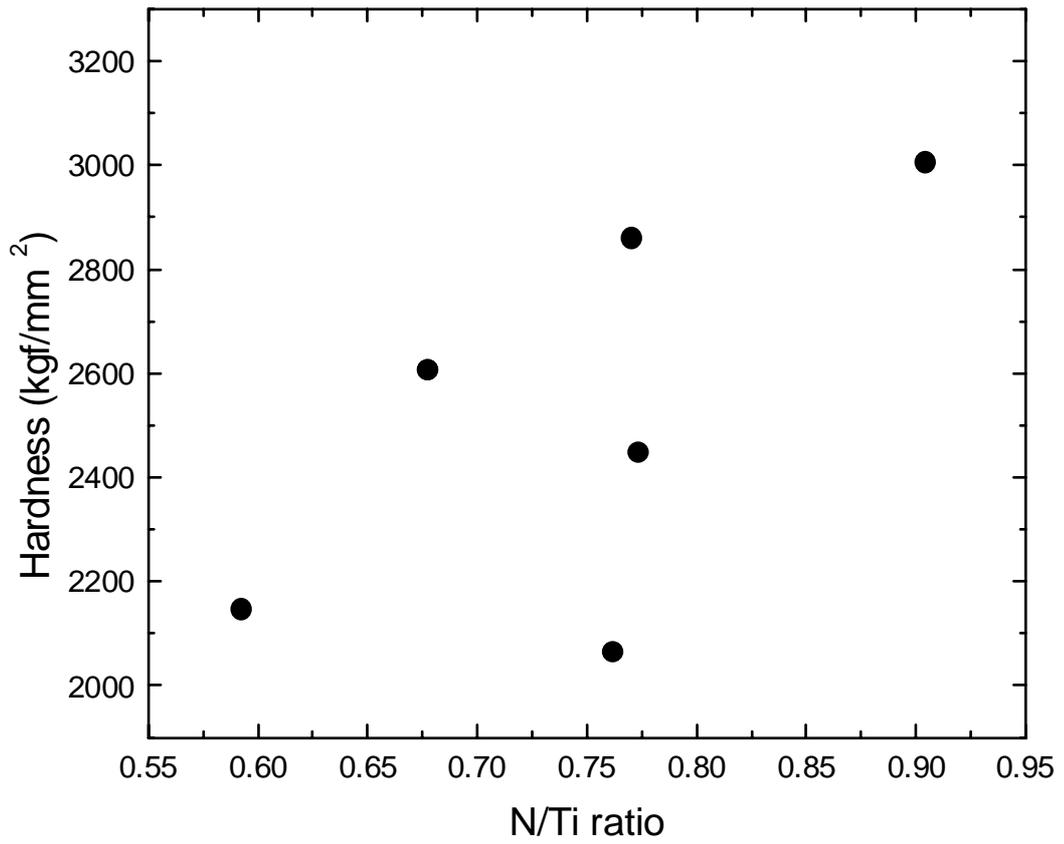


圖 4.11 硬度與化合計量比之關係圖

4.3 附著性測試

4.3.1 刮痕附著力測試

圖 4.12 (a) 與(b) 分別為單層氮化鈦及氮化鈦/鈦雙層覆膜的 SEM 截面影像，圖 4.12(a)可觀察出氮化鈦與基材緊密結合之狀態，但是圖 4.12(b)卻無法區分氮化鈦與鈦層之界面。

本研究選取部份單層氮化鈦試片進行刮痕測試，並選取一片對應之氮化鈦/鈦雙層覆膜試片作為比較，其記錄圖如圖 3.5 所示。每個試片進行三次刮痕測試，將結果平均作為各試片 Lc 值之代表(表 4.4)。每一受測試片都被局部刮穿(圖 4.13)，且可觀察到覆膜剝離之現象。單層氮化鈦試片之臨界荷重(Lc)為 3.73~15.38 N 之間；而鍍有鈦中間層之編號 T6 試片之 Lc 值為 9.53 N，與同樣製程條件之編號 S6 試片比較，Lc 大小相差約二倍多，若以臨界荷重值代表附著性大小，則此結果顯示：鍍著鈦層可明顯改善氮化鈦覆膜之附著性。

氮化鈦覆膜的厚度增加也會影響到臨界荷重的大小。氮化鈦膜愈厚，則可推想得知需愈大的荷重才能將膜刮破(圖 4.14)。另覆膜之緻密性對附著性亦有一定程度的助益，單獨探究堆積因子對臨界荷重的影響時並無明顯趨勢，但吾人試以緻密性(Packing Factor) \times (TiN thickness) 作圖考量其對臨界荷重之影響(圖 4.15)，發現兩項因素的乘積與臨界荷

重有一正向之關係。此說明了若緻密性較高且有相當的膜厚，覆膜在鑽頭施壓時可承受較高的應力；也就是說，欲獲得附著性佳的覆膜緻密且具有一定的厚

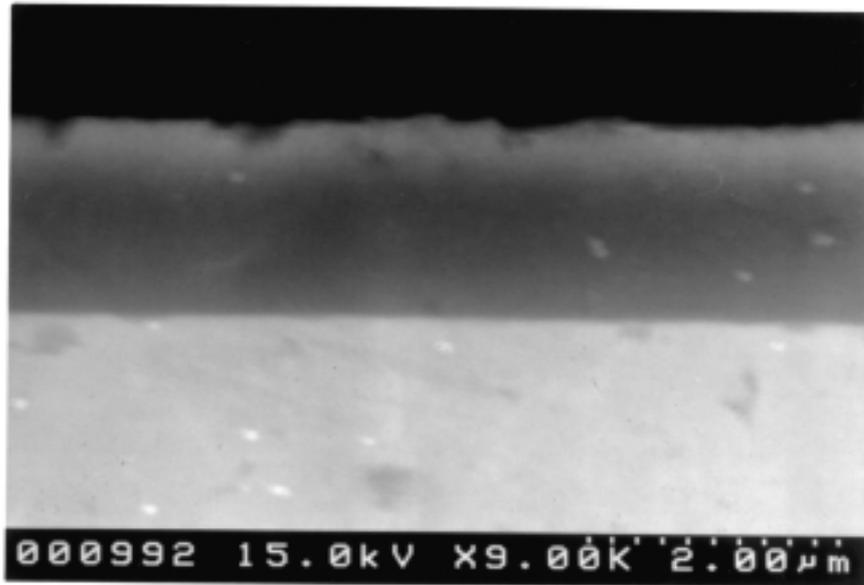


圖 4.12 (a) 單層氮化鈦之截面 SEM 影像

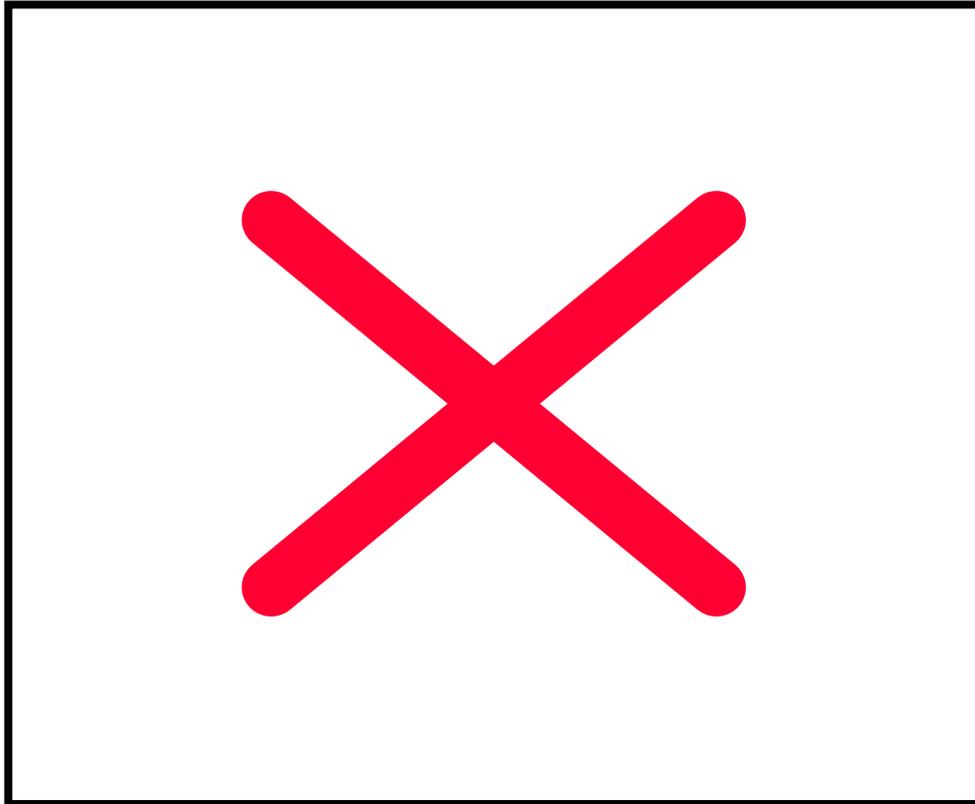


圖 4.12 (b) 試片編號 T6 之 TiN/Ti 多層覆膜 SEM 影像

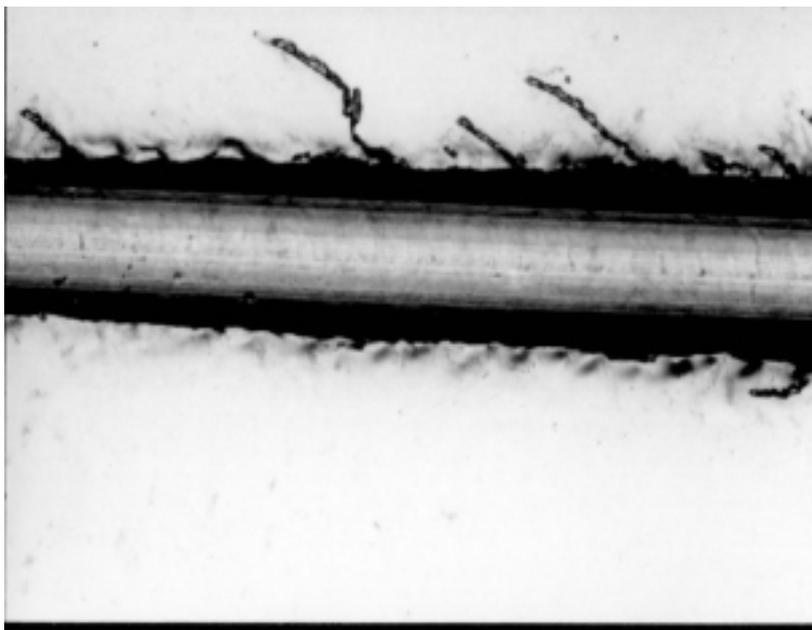


圖 4.13 刮痕測試之刮痕軌跡影像，邊緣可見覆膜剝離現象，鬚狀物即為裂痕。

表 4.4 臨界荷重測量結果

編號	Lc 測量值 (N)			平均
S5	3.9	4.6	2.7	3.73
S6	2.7	3.4	7.1	4.3
S12	18.75	15.10	12.30	15.38
S14	9.1	6.4	10	8.5
S16	8.75	12.85	10	10.53
T6	15	7.3	6.3	9.53

度為其必要條件。圖 4.16 為臨界荷重與硬度值之間的關係圖。當硬度值愈高時，臨界荷重有降低的趨勢。根據過去在 D2 工具鋼鍍著氮化鈦膜之研究上顯示，硬度值的增加將使低臨界荷重(Low critical load)變小 [13]。由本實驗之刮痕外觀檢視，刮痕並未將覆膜完全刮穿至基板，所以測得之臨界荷重屬於此類型。一般而言，硬度高的材料其破裂韌性較低，塑性變形的能力較差，當施加外力時會造成覆膜脆裂、，無法

與基板緊密接合而失去保護之功能。

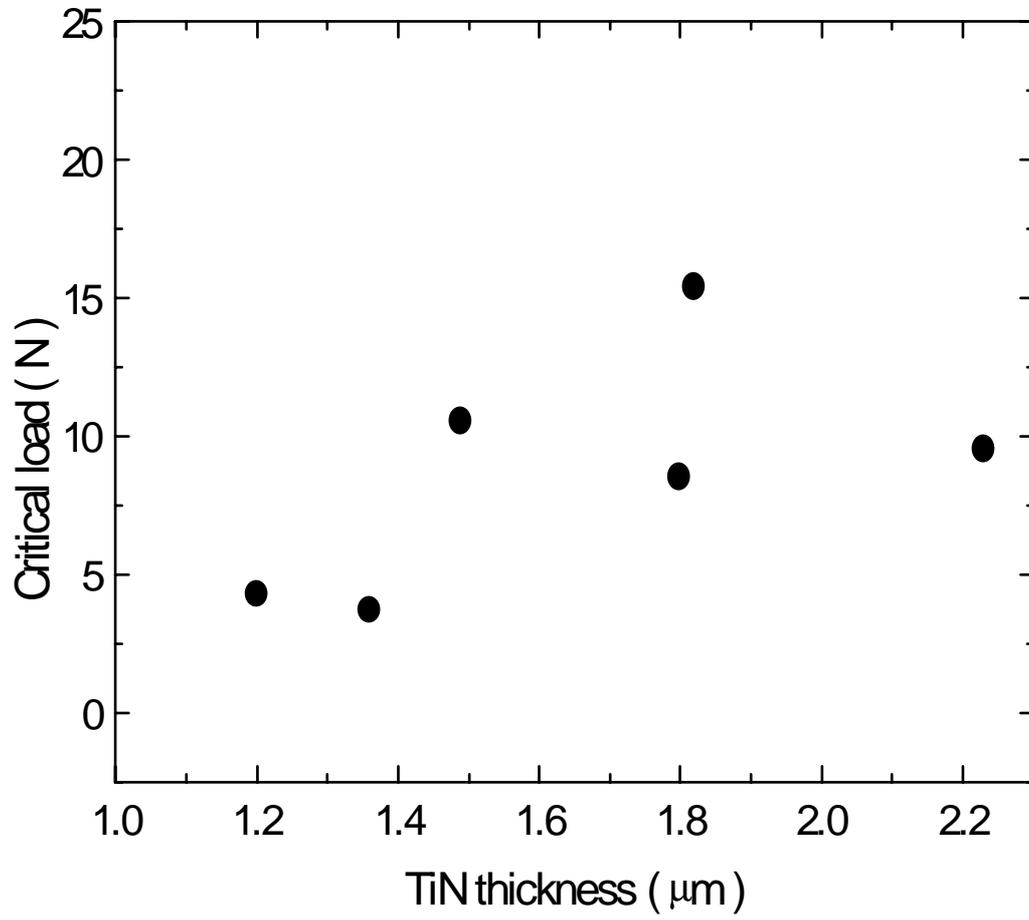


圖 4.14 臨界荷重與氮化鈦厚度關係圖

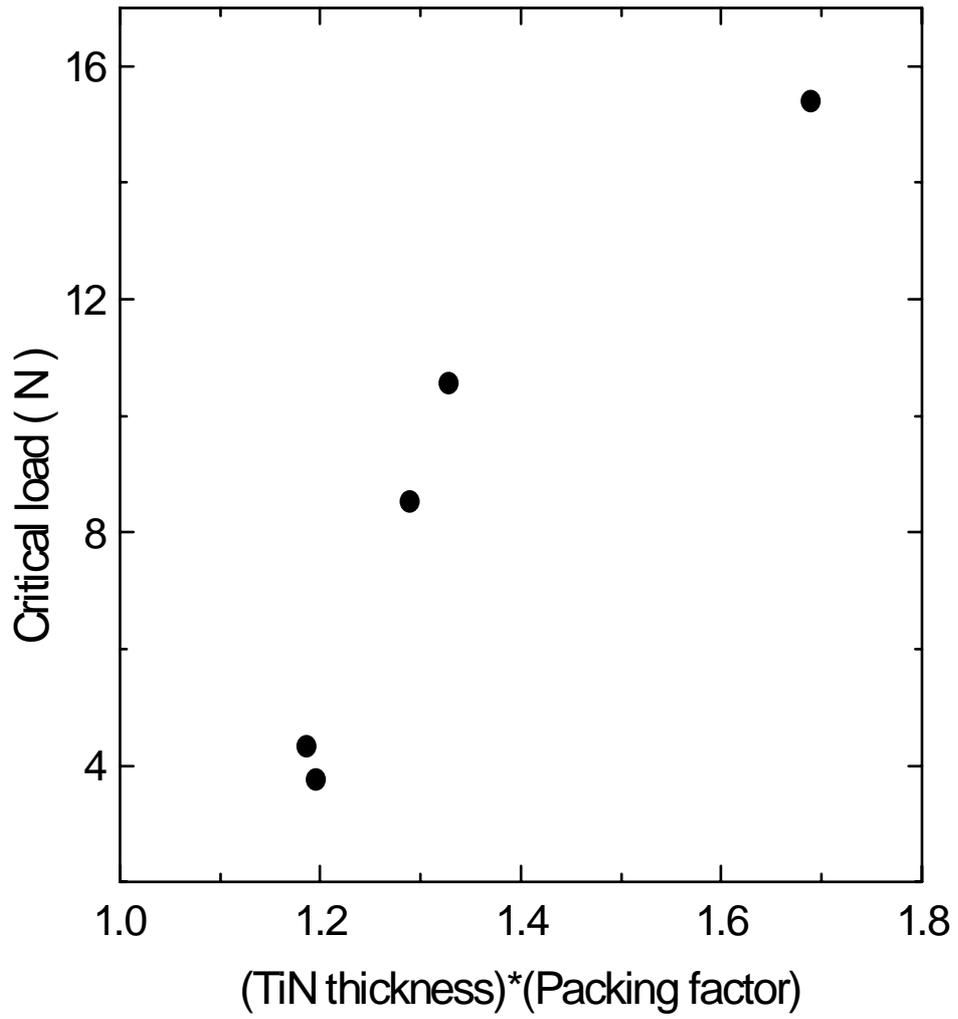


圖 4.15 臨界荷重與(TiN thickness)x(Packing factor)關係圖

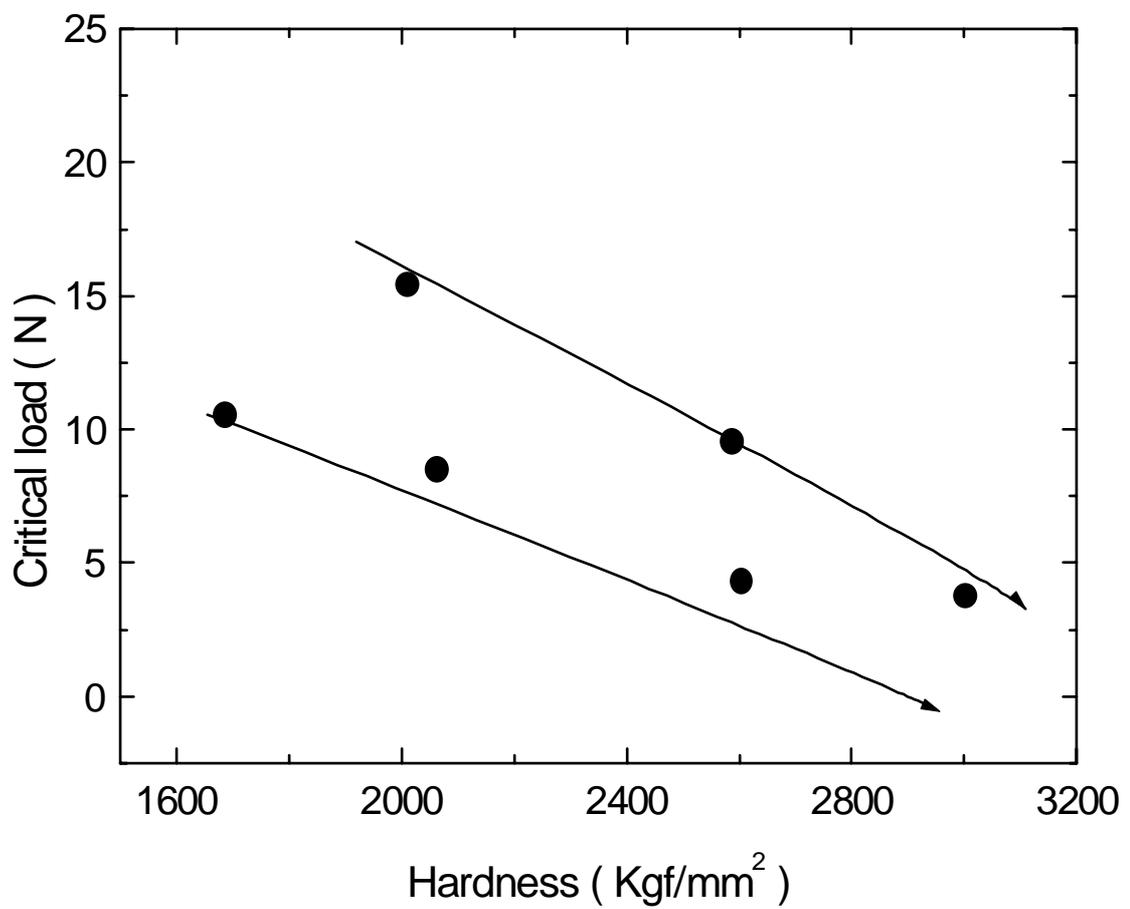


圖 4.16 刮痕臨界荷重與硬度值關係圖

4.3.2 界面極限剪應力

界面極限剪應力的測量原理與方法如 2.2.3 節與 3.2.5 節所述。試片在拉伸後之表面狀態如圖 4.17 所示，所有試片在變形量到達飽和時皆出現不與拉力方向垂直之傾斜裂紋，並與垂直拉伸方向之裂紋形成 Y 字交叉，交叉處則有覆膜剝離的現象(圖 4.17 (a))，變形嚴重時更形成長條狀之連續剝離(圖 4.17(b))。

以試片編號 S9 為例，計算臨界裂紋數與臨界變形量：圖 4.18 是試片編號 S9 的裂紋與應變曲線，圖上 A~H 點之裂紋情形分別顯示於圖 4.19 上。

界面極限剪應力(τ_{\max}) 計算公式：

$$\tau_{\max} = \frac{\pi \cdot \delta \cdot \sigma_f}{\lambda_{\max}}$$

圖 4.18 上虛線所截之 X、Y 軸分別為臨界應變量(ε_{\max})與臨界裂紋數(λ_{\max})， $\varepsilon_{\max} = 3.75\%$ 而 $\lambda_{\max} = 570 (1/\text{cm})$ ；

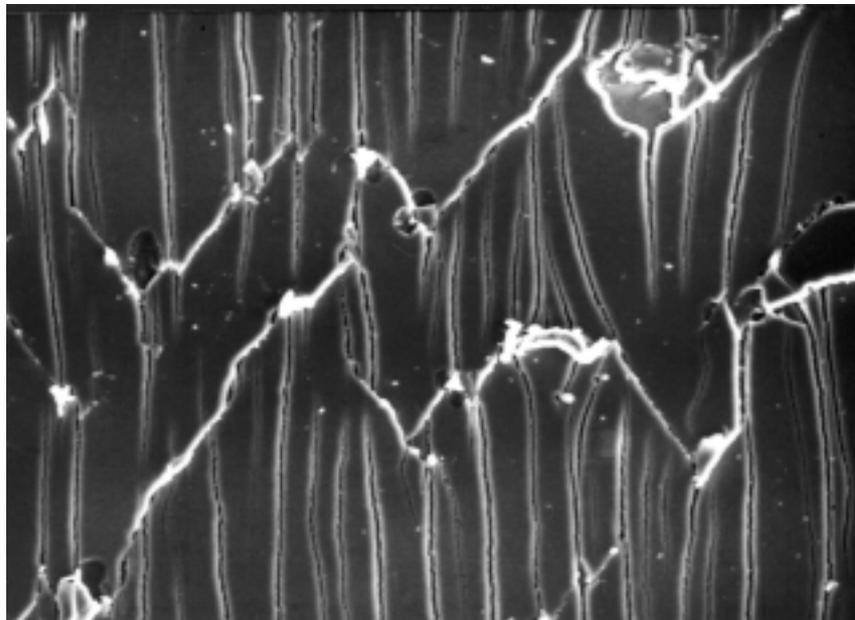
$$\sigma_f = E \varepsilon = 640 \times 3.75\% = 24 \text{ Gpa}$$

$$\delta = 1.77 \mu\text{m}$$

$$\therefore \tau_{\max} = 7.61 \text{ Gpa}$$

所有拉伸試片之測試結果列於表 4.5。在表 4.5 當中，鍍單層氮化鈦者

其臨界應變量介於 2.40 %~ 7.90 % 之間，鍍有鈦中間層的雙層覆膜則
介於
3.23%~9.48%之間。至於影響此一臨界應變值的因素為何，目前並無法
得



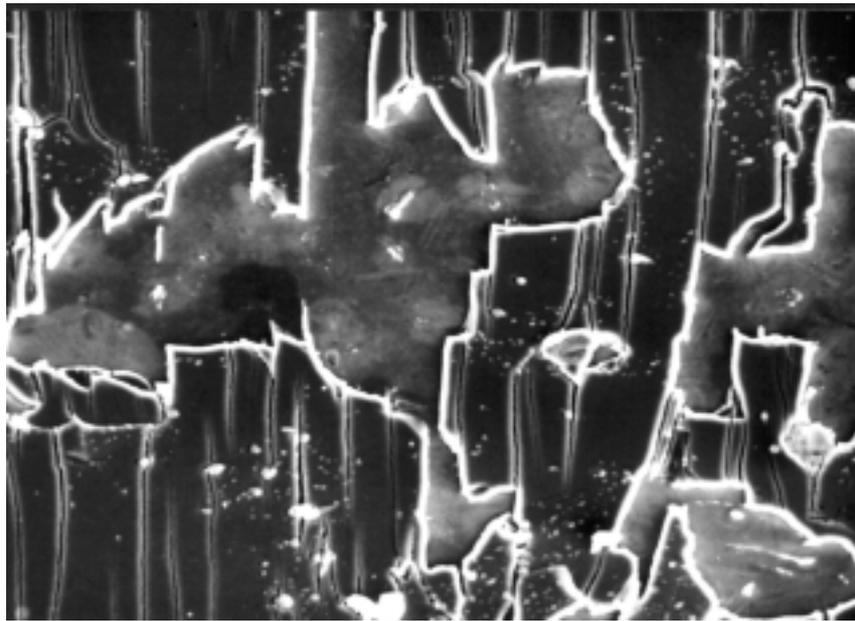


圖 4.17 (a) 試片編號 S3 在應變量 10.4% 之 Y 字形裂紋

(b) 試片編號 S6 在應變量 18.4% 之嚴重剝離

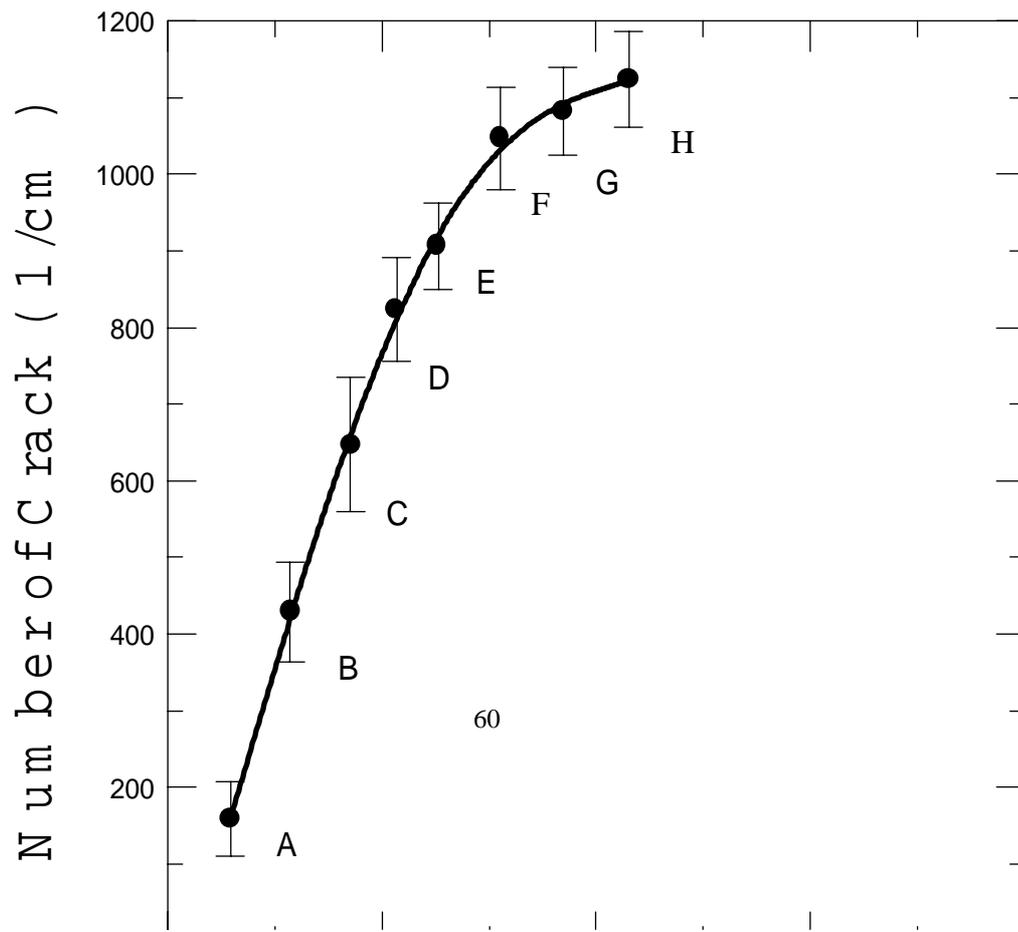


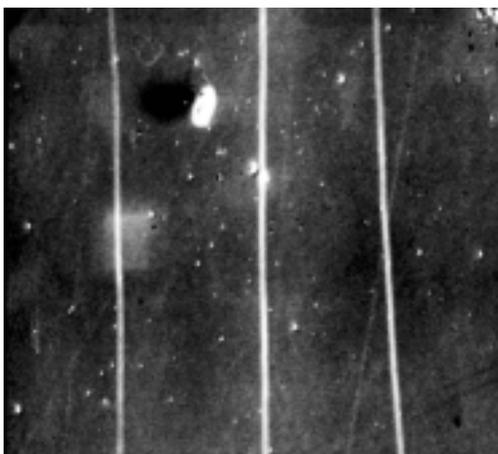
圖 4.18 試片編號 S9 之裂紋與應變曲線，圖中之 A~H 各點
分別對應圖 3.5 中之裂紋數，虛線部分為臨界裂紋

數

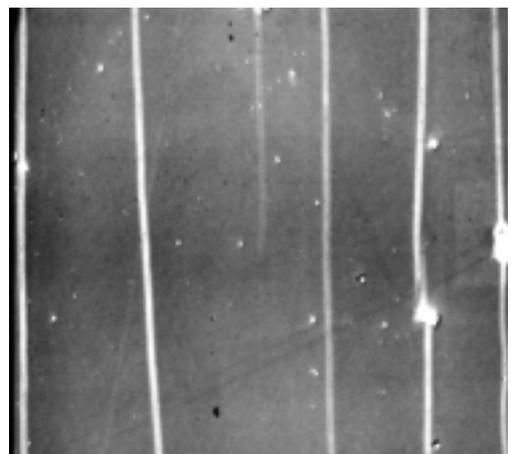
(λ_{\max}) 與臨界變形量(ε_{\max})，圖中顯示 $\varepsilon_{\max} = 3.75\%$

而

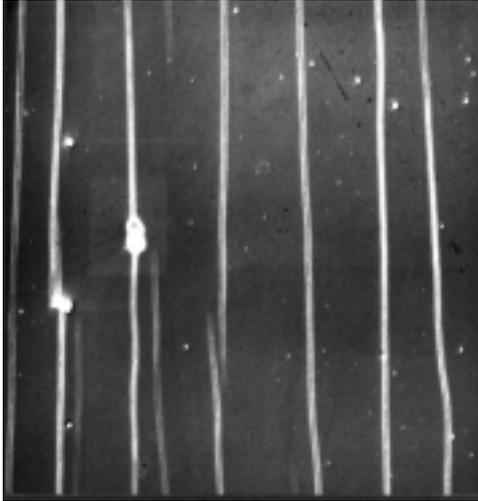
$\lambda_{\max} = 570 (1/\text{cm})$ 。



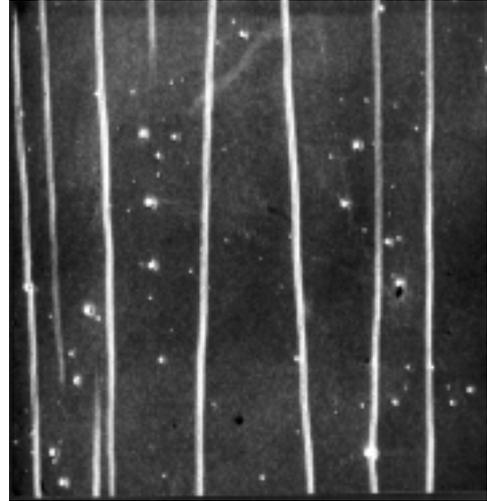
61



A.



B.



C.



D.

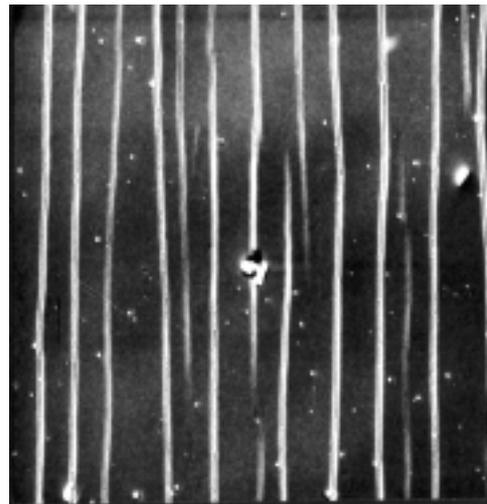
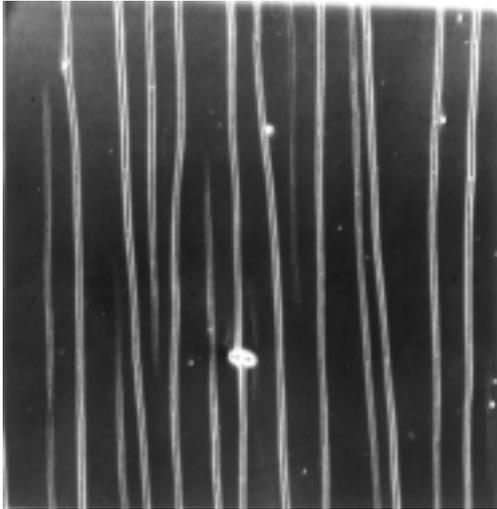
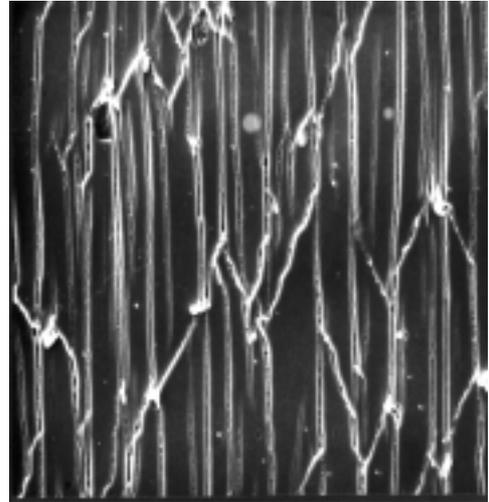


圖 4.19 A~D 分別對應前頁圖 4.18 中之 A~D 點

E.



F.



G.

H.

(續)圖 4.19 E~H 分別對應圖 4.18 之 E~H 各點

知。比較所得結果，單層氮化鈦之界面極限剪應力分佈在 5.22~14.28Gpa，而鍍有鈦中間層的試片則界面剪應力為 9.21~27.50GPa。

此剪應力值的測量乃是外加一拉伸應力於試片上，由於氮化鈦覆膜為脆性材料，沈積在延性的不銹鋼上，在界面會因外加拉伸應力而

產生一對應之剪應力。當拉伸應力大於氮化鈦之破裂強度時，在結構缺陷處將因應力集中而有裂縫出現。但覆膜內部在沈積時會有殘留壓應力存在，將會抵銷拉伸應力的作用，使界面剪應力測量值上升，而最後使覆膜到達破裂強度之應力就是真實的界面剪應力加上殘留應力。故界面剪應力高時，代表覆膜內部可能殘留大量的壓應力，是以界面極限剪應力除了反應出界面之鍵結強度之外，亦有殘留壓應力之貢獻，而適量之壓應力是有益於覆膜之性質[12,40]。附著性的好壞取決於界面原子的鍵結力強弱，當鍵結力愈強時，代表所能容忍之界面剪應力愈大，故可將界面極限剪應力測量視為判斷附著性之指標。

鈦膜對於氮化鈦薄膜附著性的影響有兩方面：(1)鈦原子的高活性力可與基材表面之氧等污染物結合，達到表面清潔的效果；(2)鈦膜可降低氮化鈦與基材之界面剪應力，使覆膜可承受較大之外來應力而不易剝落[41]。本研究結果顯示鍍有鈦中間層之覆膜其界面極限剪應力值較高，表示鈦中間層的介入較單層氮化鈦薄膜具有更強的附著性(圖 4.20，圖 4.21)，此與刮痕測試的結果相吻合，雖然兩者的施力原理不同，但皆可作為評估附著性之方法。很遺憾地，由於本次實驗所進行之刮痕測試

表 4.5 界面極限剪應力基本資料

試片編號	TiN 覆膜 厚度(μ m)	TiN 覆膜 緻密度	臨界裂痕變形 量 (%)	臨界裂紋數 (1/cm)	界面極限剪 應力 (GPa)
S1	1.55	0.75	2.98	593	5.51
S2	1.68	0.76	3.96	681	9.11
S3	1.36	0.99	4.47	776	9.49
S4	1.1	0.73	4.09	584	5.28
S5	1.36	0.88	3.82	618	6.46
S6	1.2	0.99	7.90	616	11.74
S7	1.73	0.92	3.16	720	7.91
S8	2.36	0.92	2.82	660	8.83
S9	1.77	0.94	3.75	570	7.61
S10	2.95	0.78	2.56	682	10.36
S11	2.36	0.88	3.79	794	14.28
S12	1.82	0.93	3.91	697	9.97

(續) 表 4.5 界面極限剪應力基本資料

試片編號	TiN 覆膜 厚度 (μm)	緻密度	臨界裂痕變形 量 (%)	臨界裂紋數 (1/cm)	界面極限剪 應力(Gpa)
S13	1.64	0.71	4.60	344	5.22
S14	1.8	0.72	4.25	607	9.34
S15	2.45	0.87	2.40	742	8.77
S16	1.49	0.89	3.40	727	7.41
T2	1.77	0.92	3.73	694	9.21
T5	2.14	0.99	6.21	628	16.98
T6	2.23	0.99	6.05	473	12.83
T7	1.64	0.99	9.48	582	18.19
T8	3.04	0.84	4.28	660	17.27
T10	2.94	0.98	6.25	569	21.02
T14	3.26	0.95	9.20	456	27.50

次數不足，無法找出兩種測試結果的正向關係，此有待未來進一步之研究。

圖 4.20 顯示製程參數與 TiN/Ti 雙層膜附著性之關係，當氮氣分壓增加時，鍍有鈦中間層的氮化鈦覆膜之界面剪應力會明顯地增大。以往的研究顯示，鈦膜與基板之界面以擬擴散層的方式存在，擬擴散層的厚度會隨氮化鈦覆膜與鈦膜的厚度增加而變寬，擬擴散層愈大，則附著性將愈佳[13]。對於基板偏壓 40V 的單層氮化鈦試片來說，由於覆膜中的鈦原子已化合殆盡，增加氮氣分壓，即增加氮原子數目並不造成擬擴散層中的組成變化；對於偏壓 40V 之鈦中間層試片來說，由於鈦膜中仍有很多未反應的鈦原子，故增加氮氣分壓可影響擬擴散層中的擴散現象，根據表 4.6 的二次離子縱深分析顯示，擬擴散層可能隨氮氣分壓的增加而變寬，進而增加了附著性。另外，擬擴散層的厚度除了試片編號 T5、T6

之擬擴散層較小外，其餘試片之擬擴散層皆略等於甚至大於鈦膜厚度，此結果顯示鈦膜與基板界面結合的相當緊密，致使附著性大幅上揚。

基板偏壓對鍍有鈦膜之雙層覆膜則無顯著的影響。觀察圖 4.21，比較相同氮氣分壓下的單層氮化鈦與雙層膜，鍍著鈦中間層後，界面剪應力明顯提高，表示附著性的改善。然而對試片編號 T6 與 S6 來說，

兩者之界面剪應力卻相差不遠，推究其原因，可能是試片 T6 之殘留應力較低及 S6 之殘留應力過高，或是鈦膜與基材有較陡峭的界面，此有待進一步的殘留應力量測及 TEM 微結構證明。

氮化鈦覆膜附著性亦受到結構緻密性與氮化鈦層厚度的影響。圖 4.22 中可看出當(氮化鈦厚度) \times (堆積因子)的值愈大時，界面剪應力有增加的趨勢。對堆積因子來說，此正向關係乃起因於覆膜成長之時，晶粒與晶粒之間相互抵觸，當晶粒間的空隙愈小，亦即覆膜堆積的愈緊密，抵觸的程度愈大，加上鍍膜過程中離子轟擊的效果，兩項成長應力致使覆膜內部壓應力升高，造成界面剪應力的增加，此亦驗證了宋盈徹等人[12]之實驗結果。根據潘武陵等人[13]的研究顯示，擬擴散層的厚度會隨覆膜厚度而增加，而擬擴散層的厚薄也影響到附著性的強弱，因此可推論出附著性的好壞同時受到覆膜緻密度與厚度的影響，對較薄的鍍層只要結構緻密程度夠，附著性也會增加；但較厚的覆膜不一定具備較強的附著性，一般而言，過厚的薄膜可能導致鍍層與基材間的鍵結力無法負擔過重的薄膜，造成覆膜剝離現象，反而降低了附著性。

表 4.6 SIMS 估計覆膜厚度與擬擴散層

試片	覆膜厚度 (μm)	擬擴散層
----	------------------------	------

編號	Ti	TiN	(μ m)
T2	0.15	1.77	0.154
T5	0.23	2.14	0.183
T6	0.28	2.23	0.224
T7	0.21	1.64	0.221
T8	0.34	3.04	0.337
T10	0.31	2.94	0.305
T14	0.27	3.26	0.281

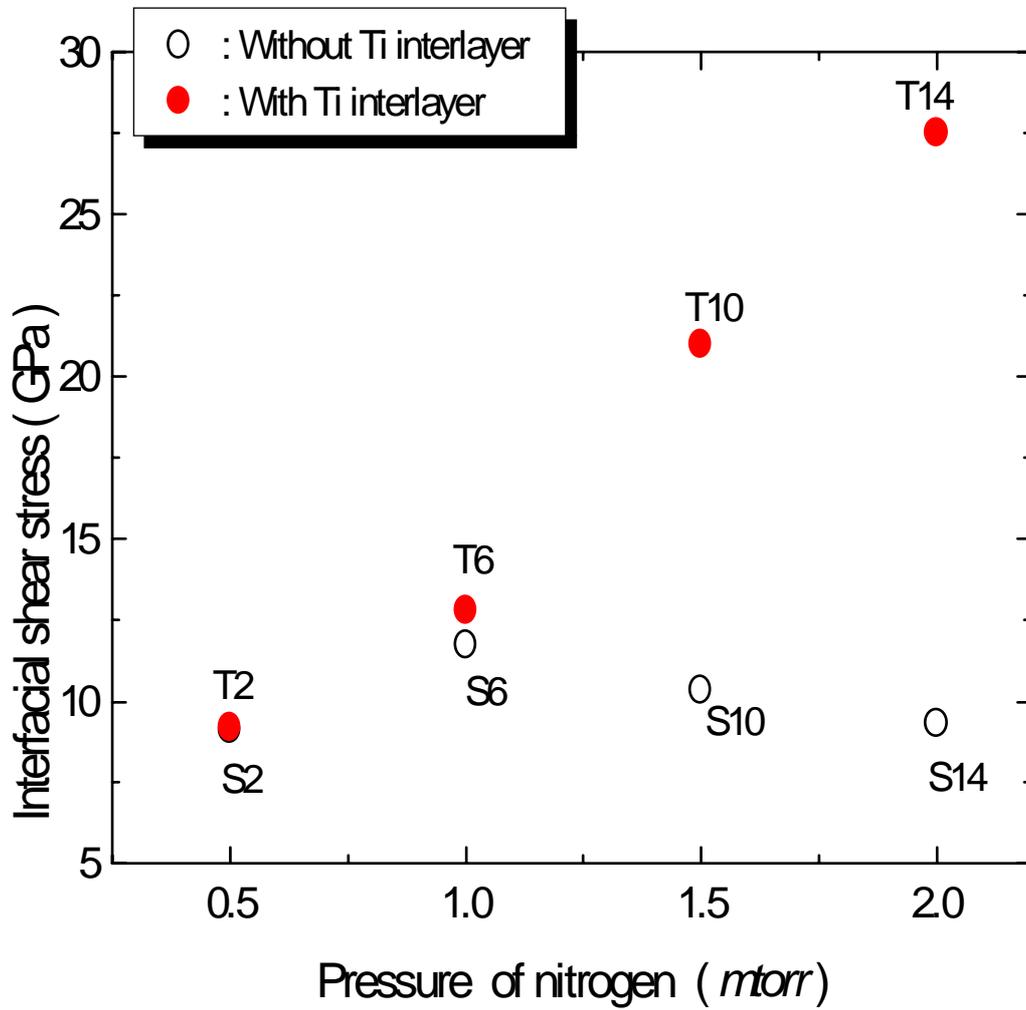


圖 4.20 氮氣分壓對鍍有鈦中間層試片附著性的影響

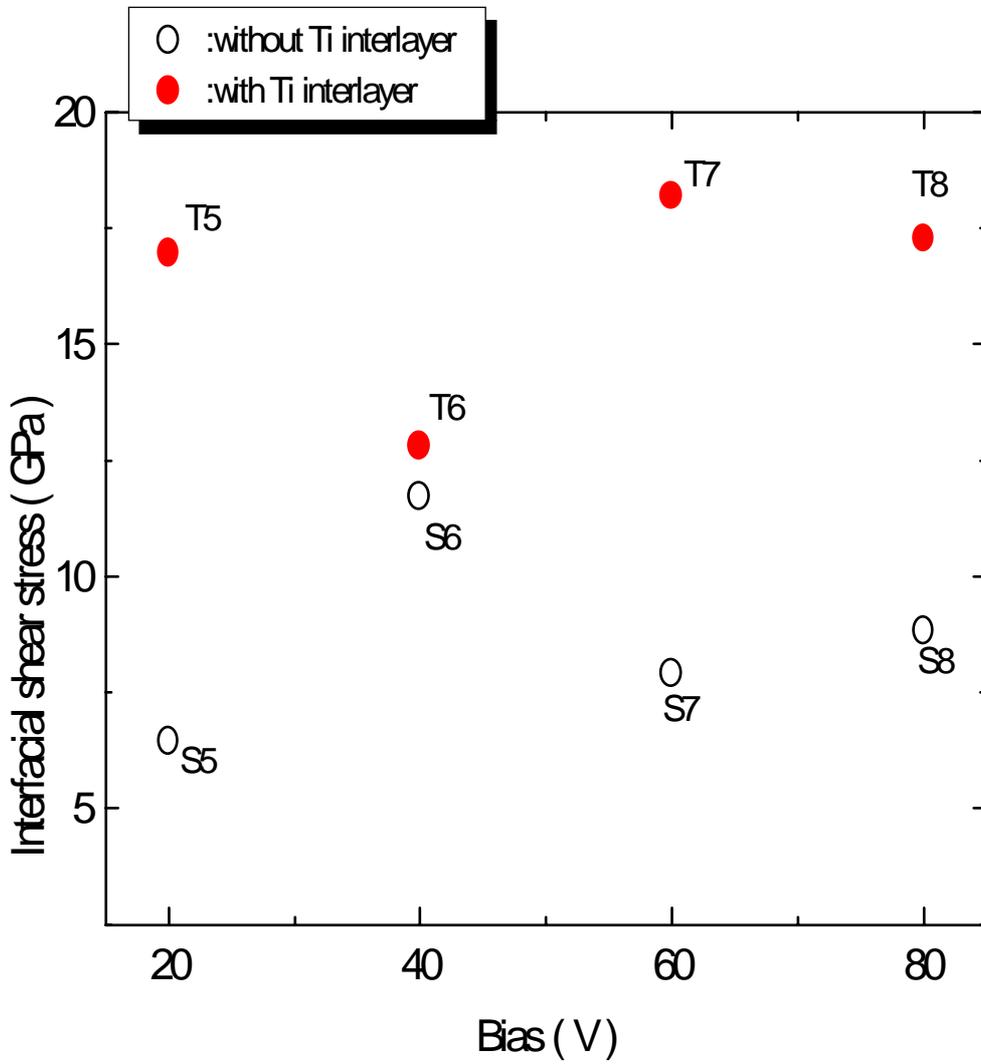


圖 4.21 基板偏壓對鍍鈦中間層試片附著性的影響

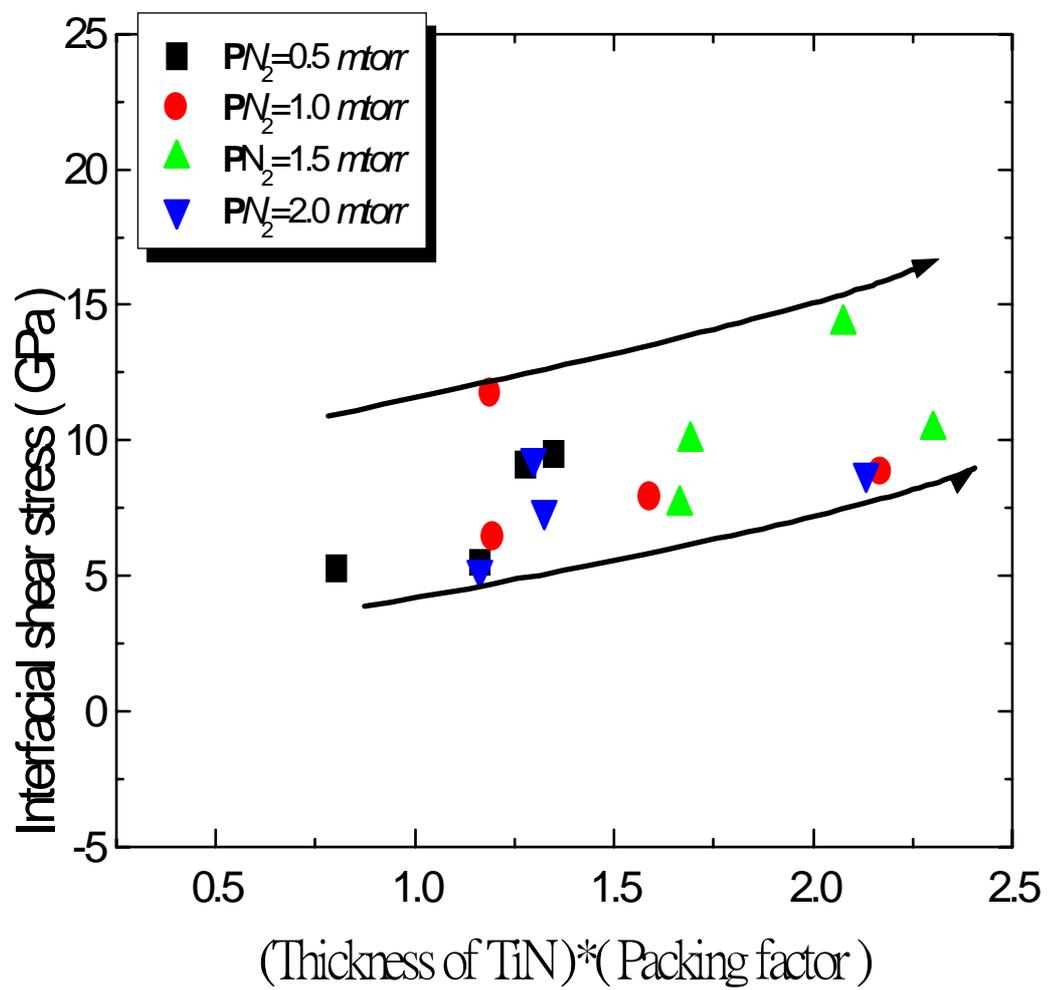


圖 4.22 界面極限剪應力與(Thickness of TiN) \times (Packing factor)
的關係

4.4 覆膜之腐蝕抗性

4.4.1 動態陽極極化掃描測試

本研究首先將未鍍膜之 304 不銹鋼基材(編號 304SS)與僅鍍單層鈦膜的試片在 1N H₂SO₄+0.05M KSCN 混和溶液環境下進行極化掃描，然後將所有製程參數實驗之試片進行相同的電化學測試；此外，在 5% 氯化鈉溶液下亦進行相同測試，以瞭解不同製程參數對氮化鈦腐蝕抗性的影響。

圖 4.23~圖 4.29 為試片在硫酸溶液中掃描後之極化曲線，其中不銹鋼基材之腐蝕電位($E_{corr.}$)為 -0.426V，腐蝕電流密度($I_{corr.}$)為 16412 nA/cm²，臨界電流密度($I_{crit.}$)為 66297 μ A/cm²；鍍著單層鈦膜之試片其腐蝕電位為-0.400V，腐蝕電流密度為 7625nA/cm²，臨界電流密度為 1990A/cm²；鍍單層氮化鈦的腐蝕電位介於 -0.381~ -0.431V，腐蝕電流密度介於 41.47~251.18 nA/cm²，臨界電流密度介於 92.5~3330 μ A/cm²；鍍氮化鈦與鈦雙層膜之腐蝕電位介於 -0.403~ -0.418V，腐蝕電流密度介於 24.78~100.28 nA/cm²，臨界電流密度介於 11.3~300 μ A/cm²，所有測量結果列於表 4.7 中。極化掃描後以掃描式電子顯微鏡觀察表面腐蝕狀態，如圖 4.31 與圖 4.32。而氯化鈉溶液之極化掃描結果列於表 4.8 及圖 4.30。

本項實驗的結果顯示，不論基材是否鍍有覆膜，在酸性溶液及氯化鈉溶液下其腐蝕電位都很接近，酸性環境為 $-0.381\sim -0.431\text{V}$ ，其中 304 不銹鋼基材之腐蝕電位為 -0.426V ；氯化鈉環境為 $-0.229\sim -0.317\text{V}$ ，不銹鋼基材則為 -0.270V ，此結果顯示：腐蝕的發生皆起因於 304 不銹鋼

表 4.7 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M KSCN}$ 溶液下之動態陽極極化掃描結果

試片編號	E_{corr} (V)	I_{corr} (nA/cm ²)	I_{critical} ($\mu\text{A/cm}^2$)
304SS	-0.426	16412	66297
Ti	-0.400	7625	1990
S1	-0.406	231.96	3330
S2	-0.408	235.87	451
S3	-0.413	84.59	208
S4	-0.408	225.42	282
S5	-0.401	195.9	141
S6	-0.401	131.16	110
S7	-0.381	230.16	94.5
S8	-0.411	184.21	294
S9	-0.413	55.49	234
S10	-0.403	129.53	92.5
S11	-0.397	195.36	281
S12	-0.392	251.18	263
S13	-0.412	155.69	412
S14	-0.417	156.32	99.9

S15	-0.431	41.47	368
S16	-0.426	247.7	204
T2	-0.418	88.76	300
T5	-0.405	79.12	113
T6	-0.406	31.32	64.5
T7	-0.409	100.28	47.5
T8	-0.403	60.07	11.5
T10	-0.404	38.79	53.9
T14	-0.407	24.78	46.3

表. 4. 8 5% NaCl(aq) 動態陽極極化掃描結果

試片 編號	E _{corr.} (V)	I _{corr.} (nA/cm ⁻²)	試片 編號	E _{corr.} (V)	I _{corr.} (nA/cm ⁻²)
304SS	-0.270	560.3	S12	-0.248	17.97
Ti	-0.276	117.6	S13	-0.311	21.23
S1	-0.298	39.64	S14	-0.293	19.85
S2	-0.292	33.72	S15	-0.317	15.4
S3	-0.253	17.7	S16	-0.299	18.92
S4	-0.273	24.51	T2	-0.229	10.8
S5	-0.308	15.3	T5	-0.251	9.5
S6	-0.287	12.21	T6	-0.236	8.69
S7	-0.294	10.79	T7	-0.285	8.97
S8	-0.256	16.18	T8	-0.276	7.42

S ₉	-0.241	14.36	T ₁₀	-0.274	8.31
S ₁₀	-0.261	11.24	T ₁₄	-0.237	7.94
S ₁₁	-0.266	15.86			

與環境溶液作用，而氮化鈦與鈦膜本身不會被腐蝕，也就是說，腐蝕電位僅與基材有關，而與披覆之鍍層性質無關，此亦符合熱力學之定理。在酸性環境下基材會受到較強烈的侵蝕[13]，將掃描後之試片以 SEM 觀察，可發現酸性環境下有許多的腐蝕生成物存在(圖 4.32)，而氯化鈉環境下亦有腐蝕生成物，但數目較少。

從腐蝕電流密度與臨界電流密度來看，圖 4.23 中顯示酸性溶液中腐蝕電流密度及臨界電流密度都因覆膜存在而降低，顯然以氮化鈦與鈦膜鍍在基材表面可有效地保護鋼材免於環境之破壞。比較氮化鈦與鈦膜之電流密度，所有鍍有氮化鈦的試片其電流密度較單層鈦膜低得多，顯示在腐蝕抗性上氮化鈦的角色益形重要。而在相同的鍍膜條件下，鍍有 TiN/Ti 雙層膜的試片(T2~T14)相較於單獨之 TiN 覆膜，有著更

低的電流密度，說明了鈦中間層的介入加強了氮化鈦鍍層的抗蝕性；對氯化鈉環境而言，由於其活性轉鈍性現象(active — passive transition) 不明顯，故僅量測腐蝕電流密度，其結果與硫酸環境下相同。比較兩溶液之腐蝕電流密度，發現在硫酸中電流密度較高，顯示在酸性環境下腐蝕現象較為嚴重。

一般認為，氮化鈦覆膜的存在阻絕了腐蝕因子與基材的直接接觸，氮化鈦覆膜的抗蝕表現取決於覆膜之孔隙(porosity)與微結構，鍍有氮化鈦覆膜鋼材的快速腐蝕發生在鋼材與溶液接觸的結構缺陷處如針孔(pinholes)或是柱狀結構(columnar structure)晶粒之間的空隙等[42]。比起單層氮化鈦，加上鈦中間層的雙層膜可降低開放性孔隙(open pores)之生成，隔離溶液經針孔穿過氮化鈦膜與鋼材的接觸。

覆膜厚度對腐蝕抗性直觀上是有一定的好處，即鍍層愈厚則溶液擴散接觸到鋼材的距離愈遠，而根據以往的研究可驗證以上之看法[32,36]，本實驗中鍍層之腐蝕電流密度亦隨氮化鈦增厚而降低(圖 4.33)。不過，由本實驗的結果顯示，氮化鈦膜的腐蝕抗性實際上受到緻密度與覆膜厚度的雙重影響。圖 4.35 為硫酸中之臨界電流密度與(覆膜堆積因子*覆膜厚度)的關係。本實驗顯示出單獨覆膜厚度或緻密性的增加雖使臨界電流密度降低，但其趨勢並不明顯、集中；當加入考慮

覆膜緻密性時，兩者之效應立即現形。不論何種環境下，腐蝕電流密度亦有與臨界電流密度相同之趨勢(圖 4.34、圖 4.36)。臨界電流密度代表基材在電位進入鈍化區前所受到腐蝕環境攻擊的程度，增加緻密性可減輕腐蝕因子的入侵。以擴散的觀點來說，覆膜堆積因子愈高，代表孔隙愈少，且覆膜的存在將離子阻擋在氮化鈦之外，加上覆膜厚度的增加延長了擴散距離，減低鋼材與腐蝕因子接觸的機會。也就是說，氮化鈦覆膜的結構愈緻密且厚度增加時，基材愈不容易受到腐蝕環境的破壞。

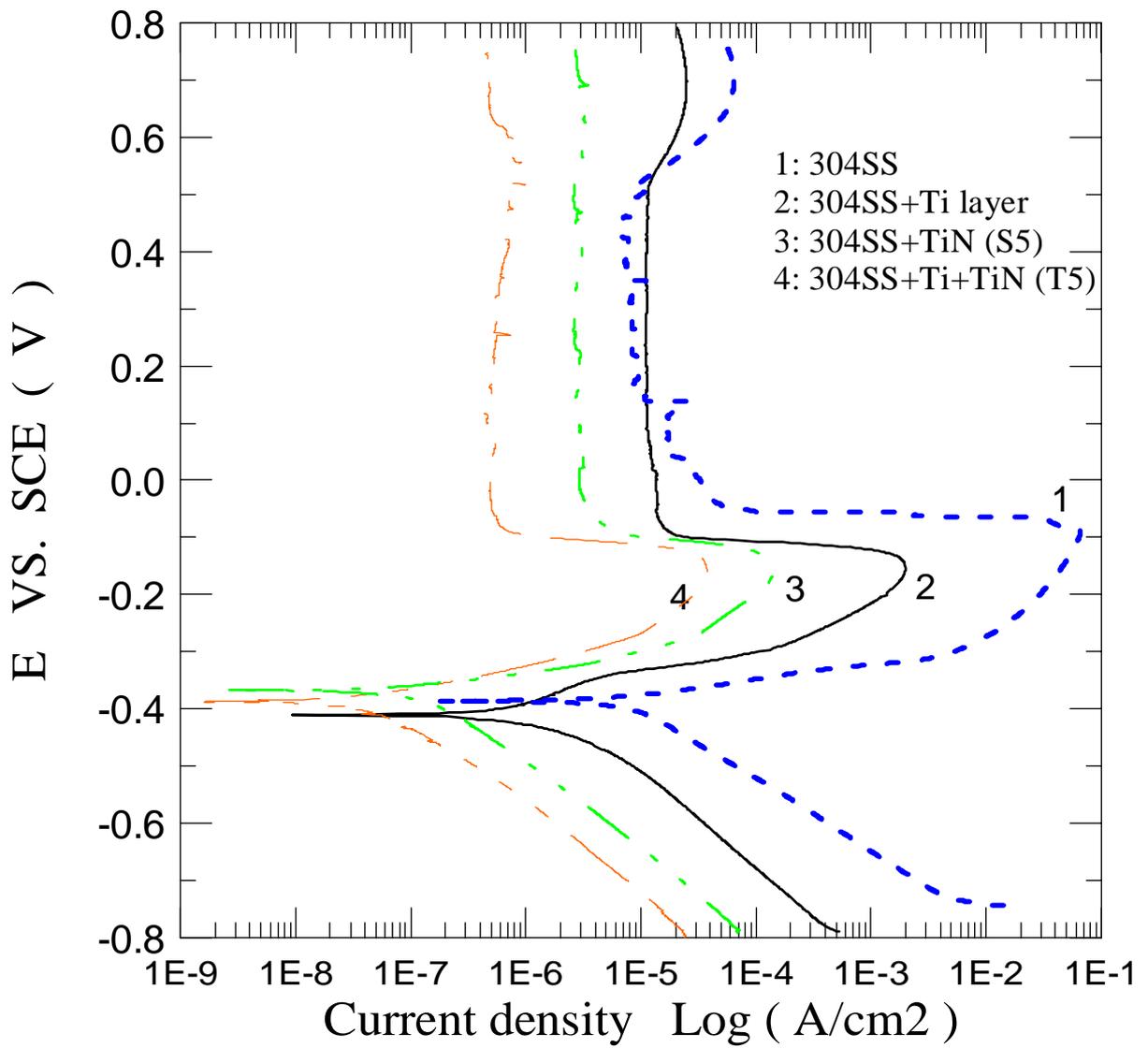


圖 4.23 試片在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M KSCN}$ 溶液中的極化
 曲線

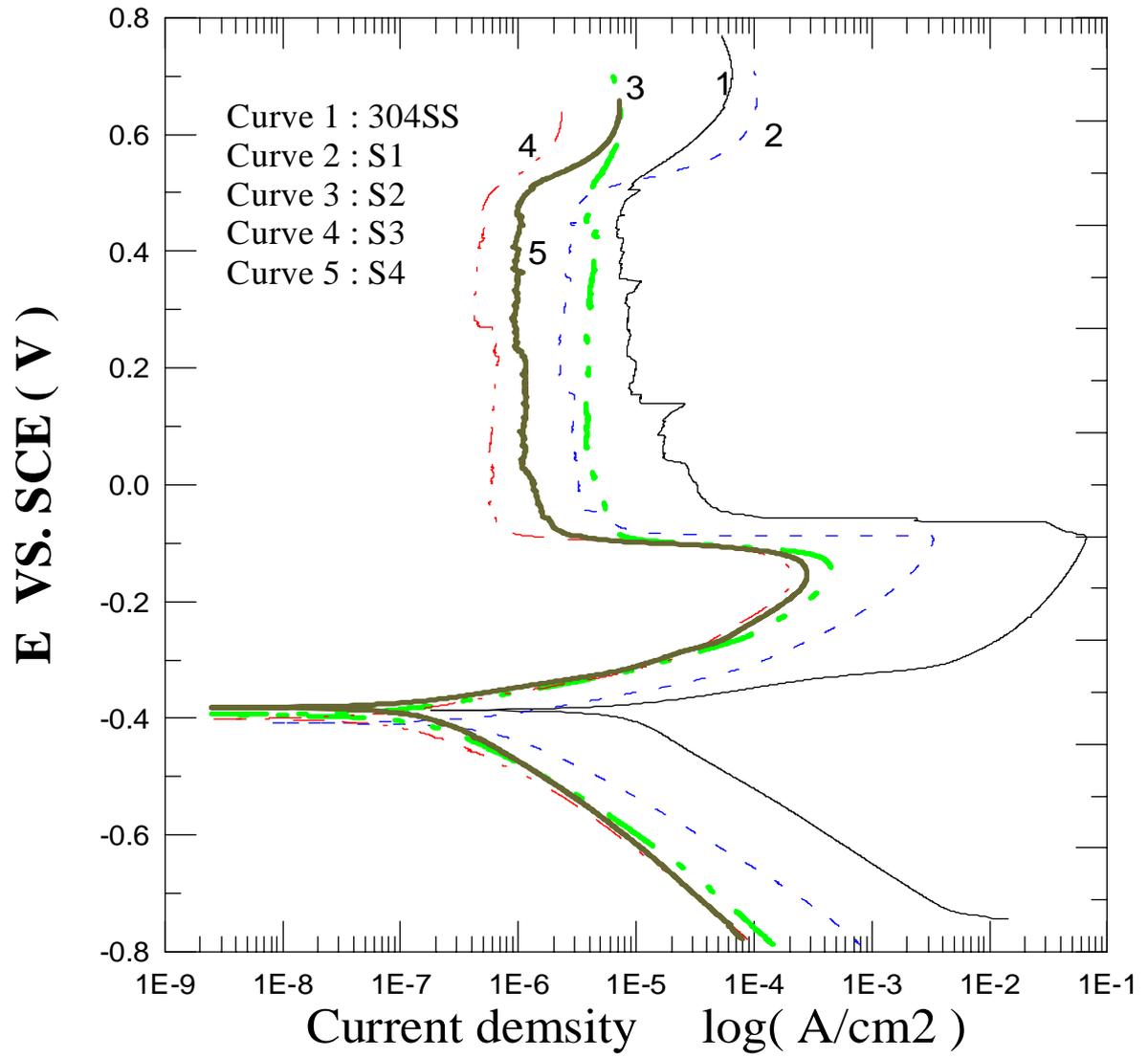


圖 4.24 試片 S1~S4 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液中的

極

化曲線

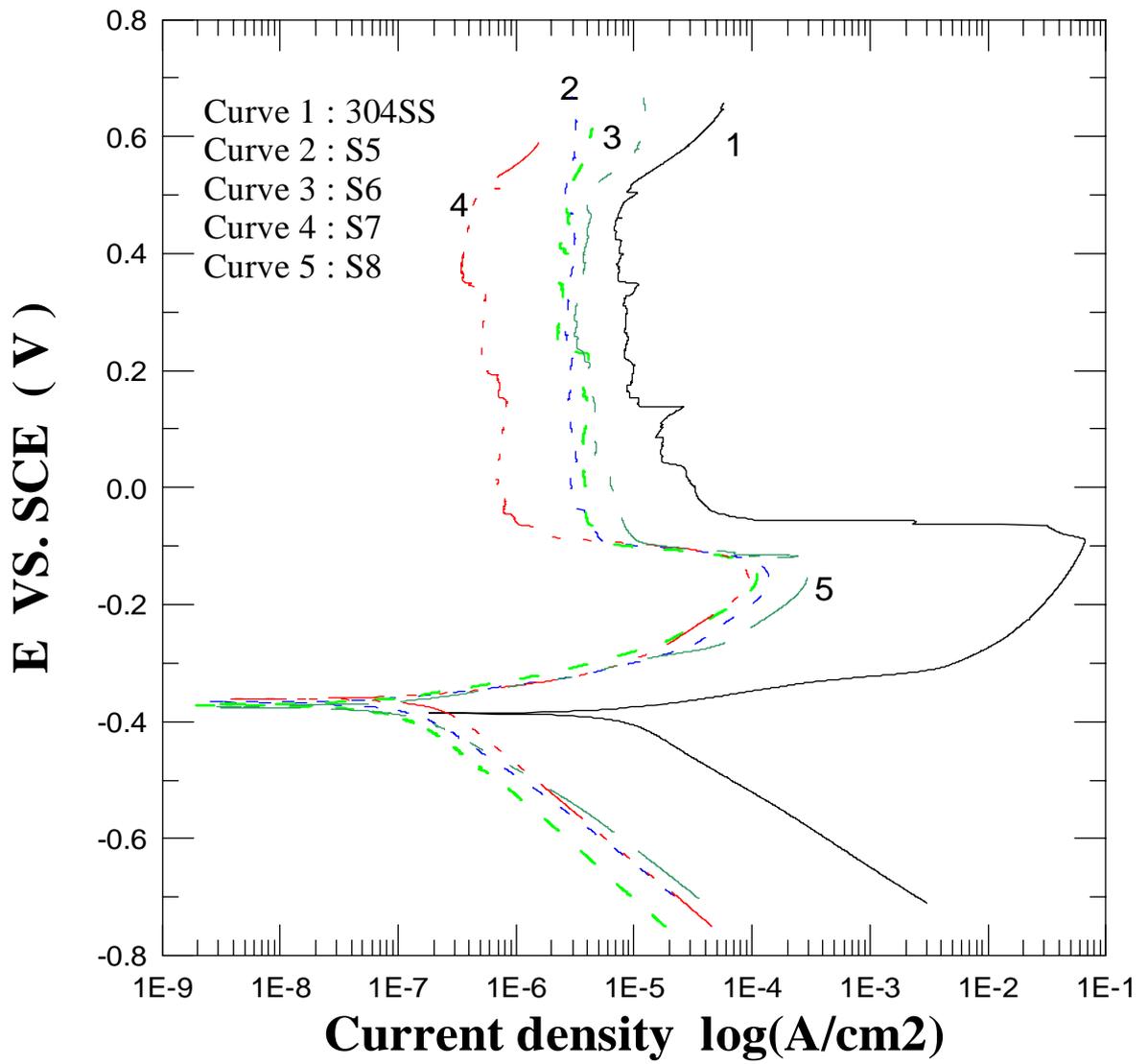


圖 4.25 試片 S5~S8 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液中的極化曲線

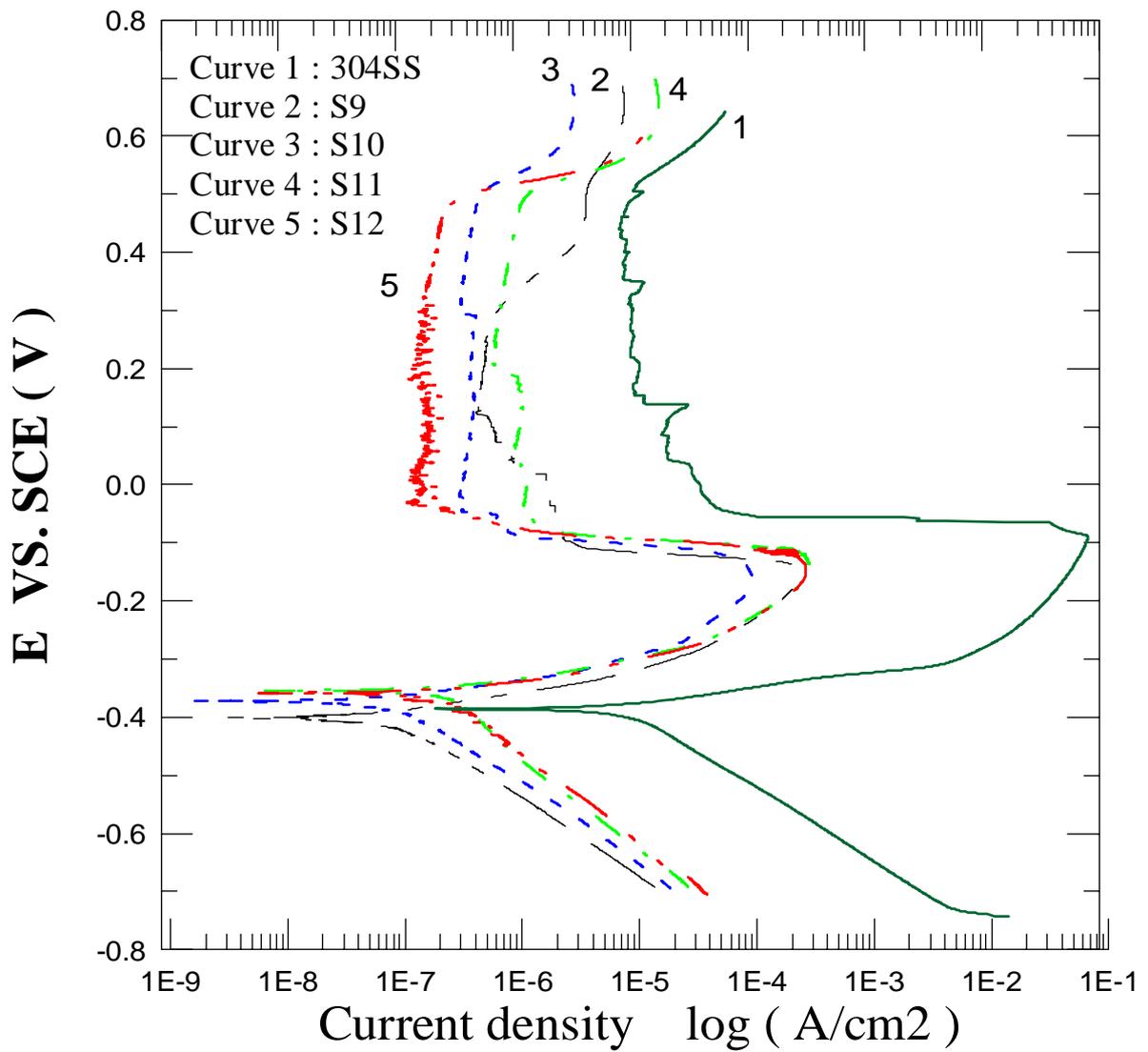


圖 4.26 試片 S9~S12 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液中的極
化曲線

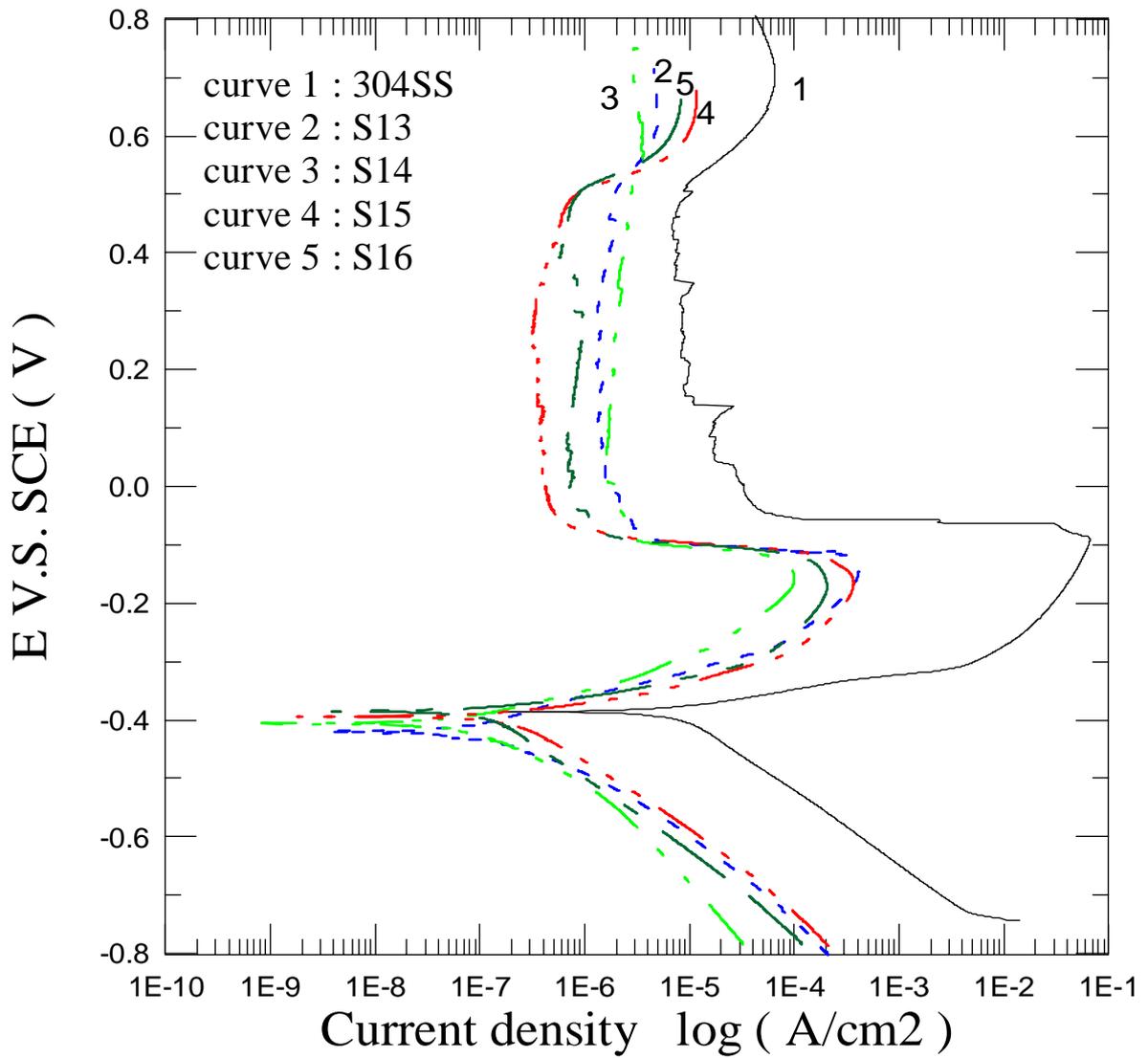


圖 4.27 試片 S13~S16 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN 溶液中的極化曲線

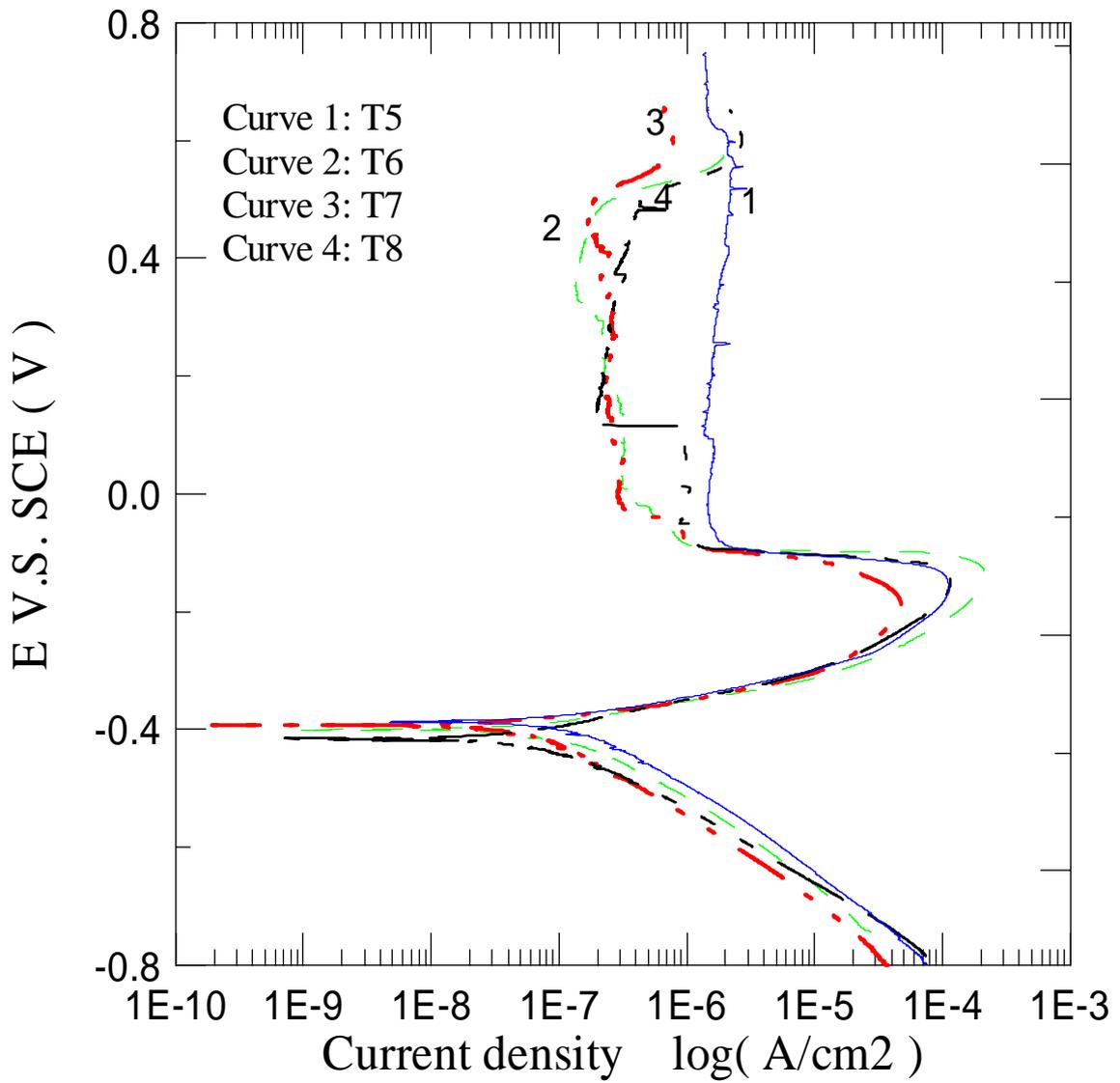


圖 4.28 試片 T5~T8(Bias=40V) 1N H₂SO₄ + 0.05M

KSCN

溶液中的極化曲線

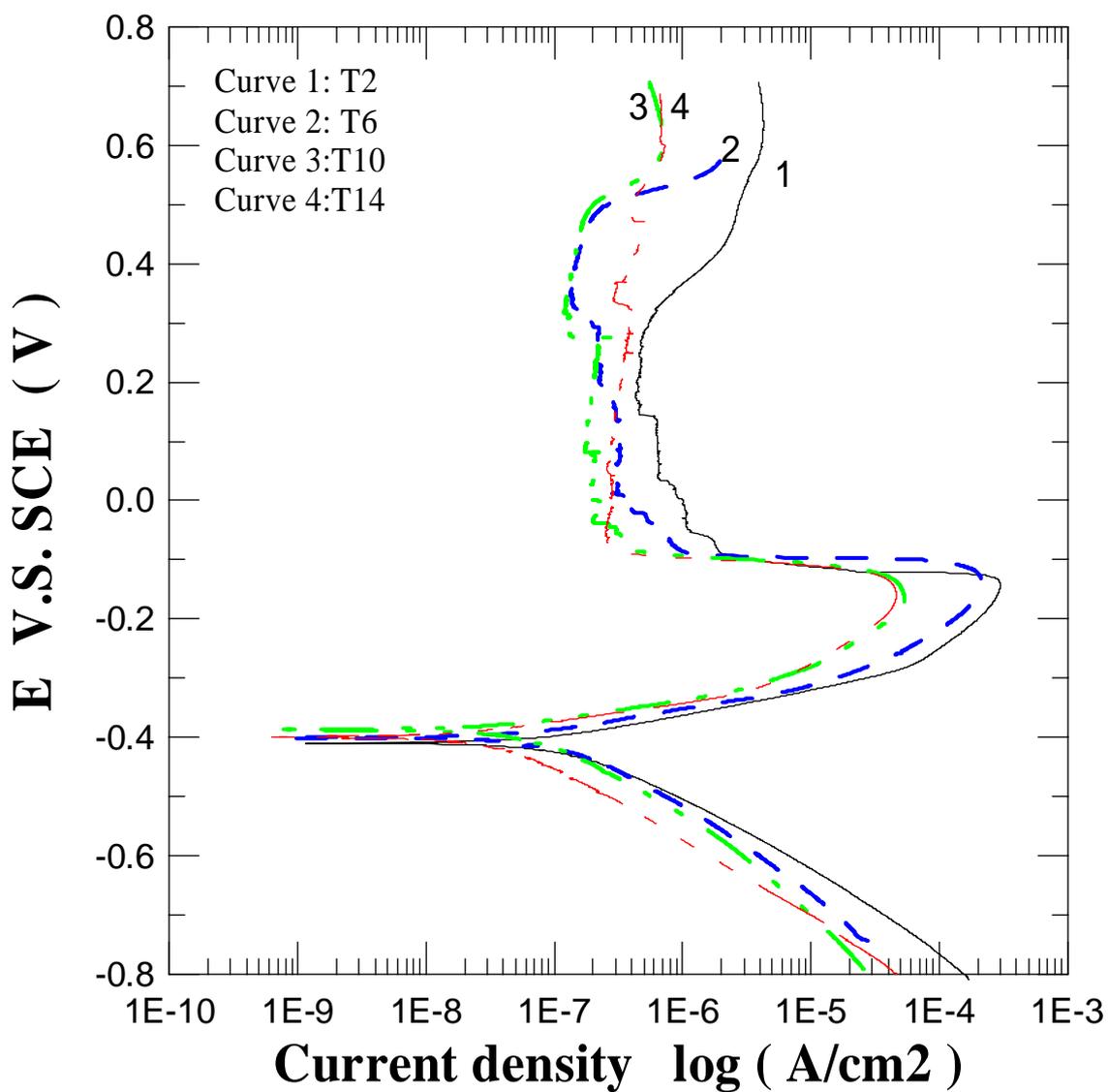


圖 4.29 試片 T2~T14(PN2=1.0mtorr) 1N H₂SO₄ + 0.05M

KSCN 溶液中的極化曲線

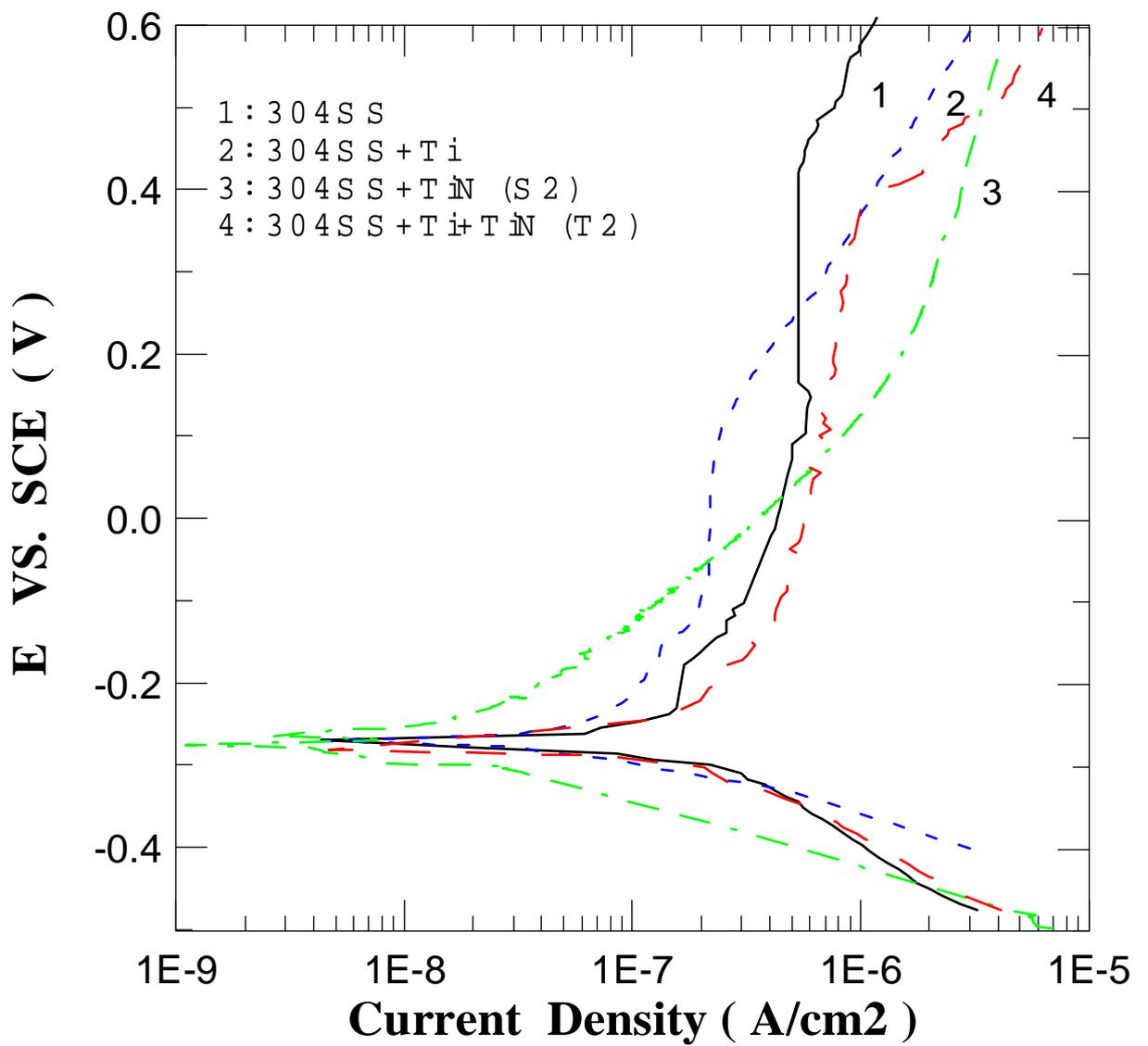
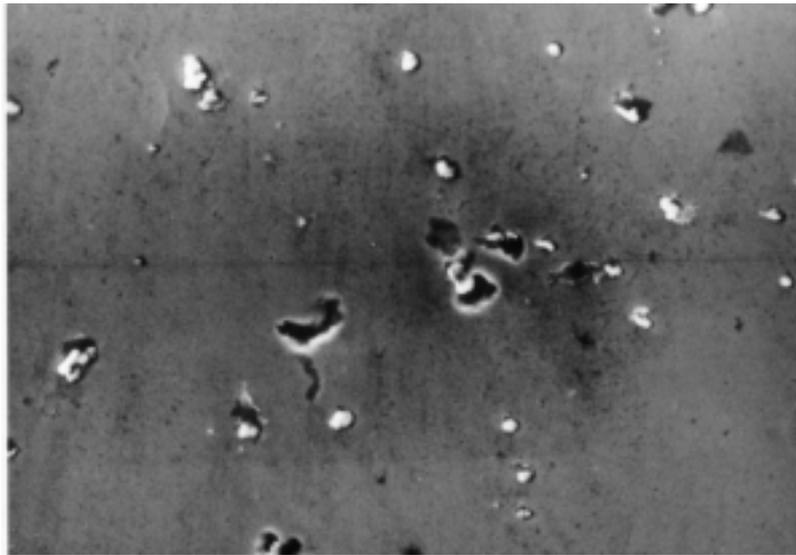


圖 4.30 試片 304 不鏽鋼、(Ti+304 不銹鋼)、S2、T2 在
5% NaCl 溶液中的極化曲線

(a)



(b)

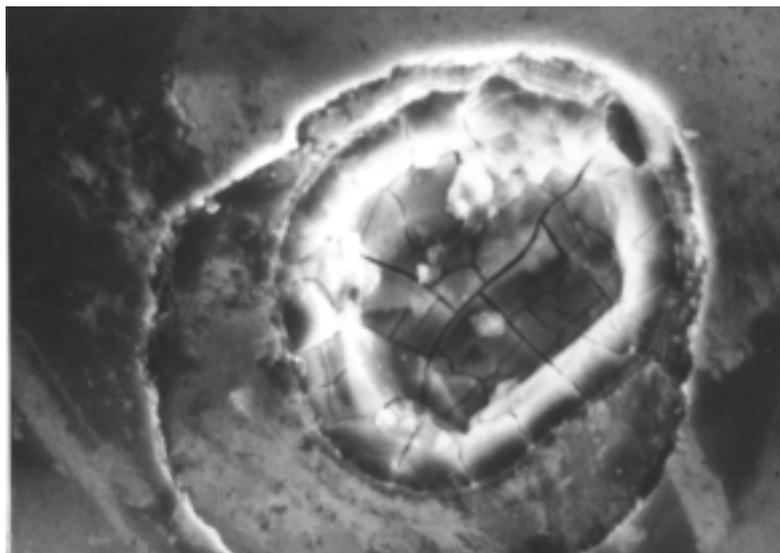
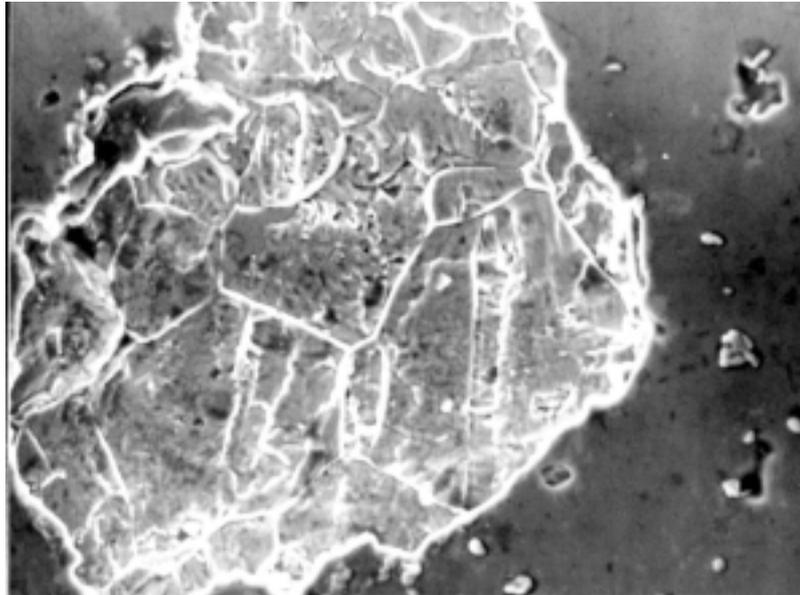


圖 4.31 氮化鈦鍍層經硫酸溶液極化掃描後之腐蝕型態

(a) 覆膜外觀

(b) 針孔腐蝕處



(續) 圖 4.31 (c) 覆膜剝離處

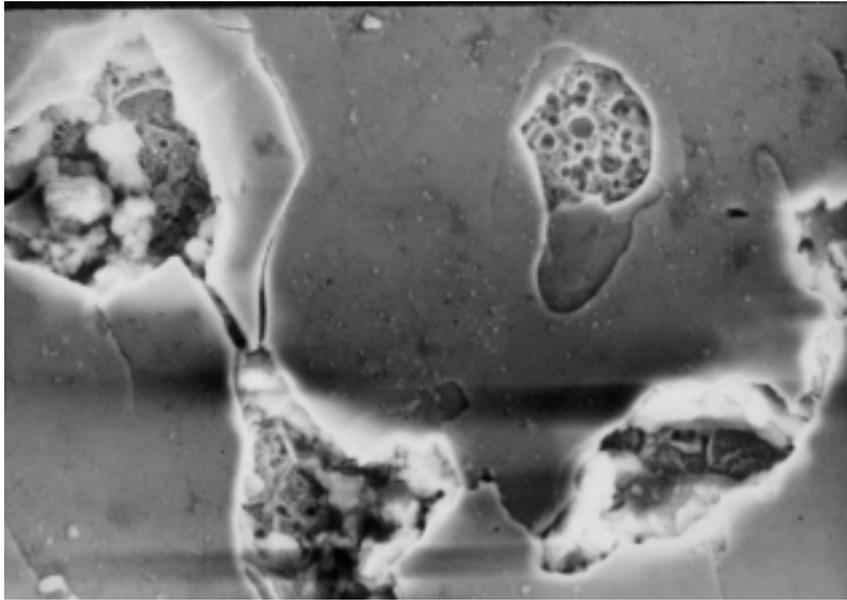


圖 4.32 氮化鈦覆膜經硫酸溶液進行極化掃描後基板之腐蝕

生

成物

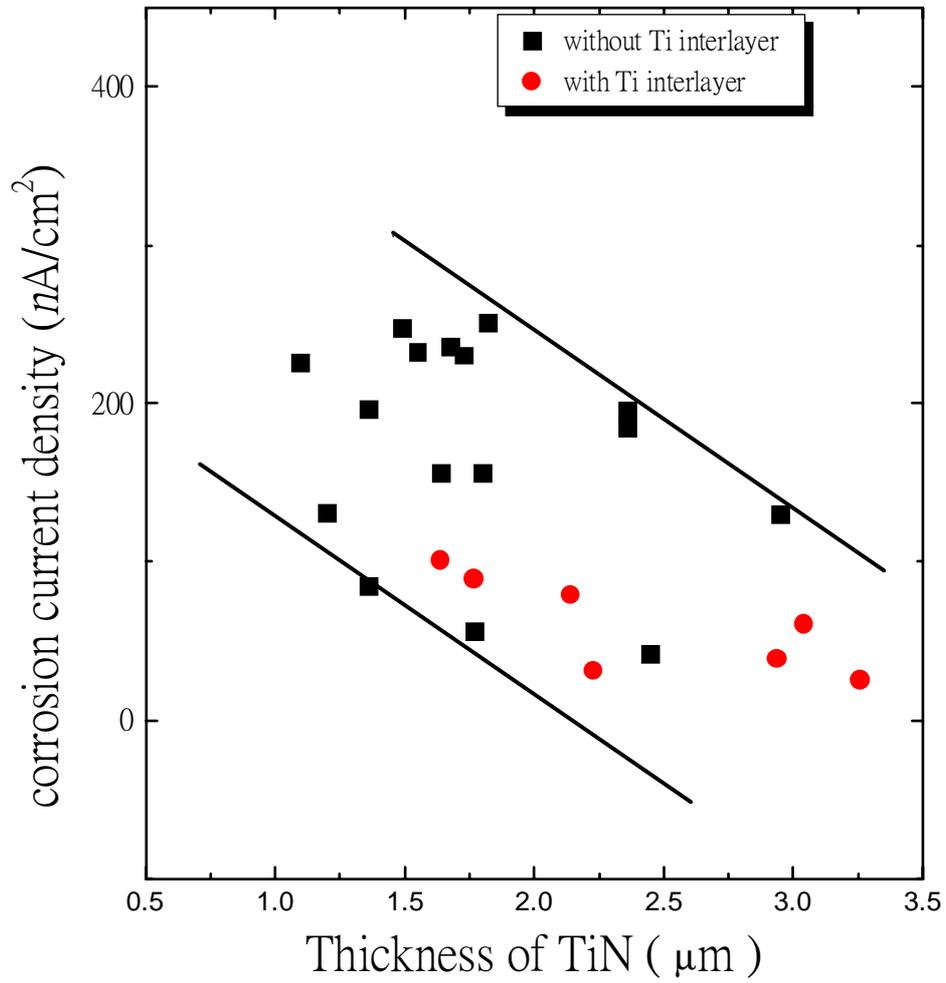


圖 4.33 試片在硫酸溶液中之腐蝕電流密度與氮化鈦厚度關

係

圖

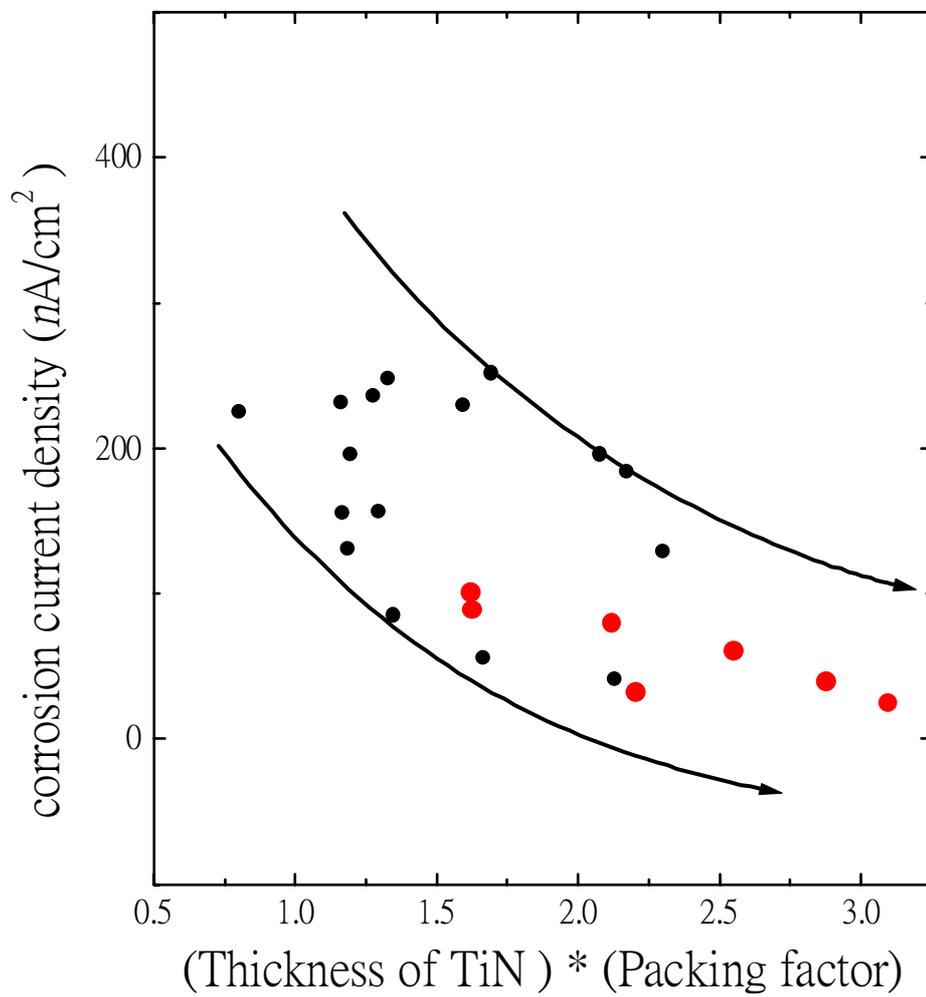


圖 4.34 試片在硫酸溶液中之腐蝕電流密度與

(氮化鈦厚度)*(堆積因子)關係圖

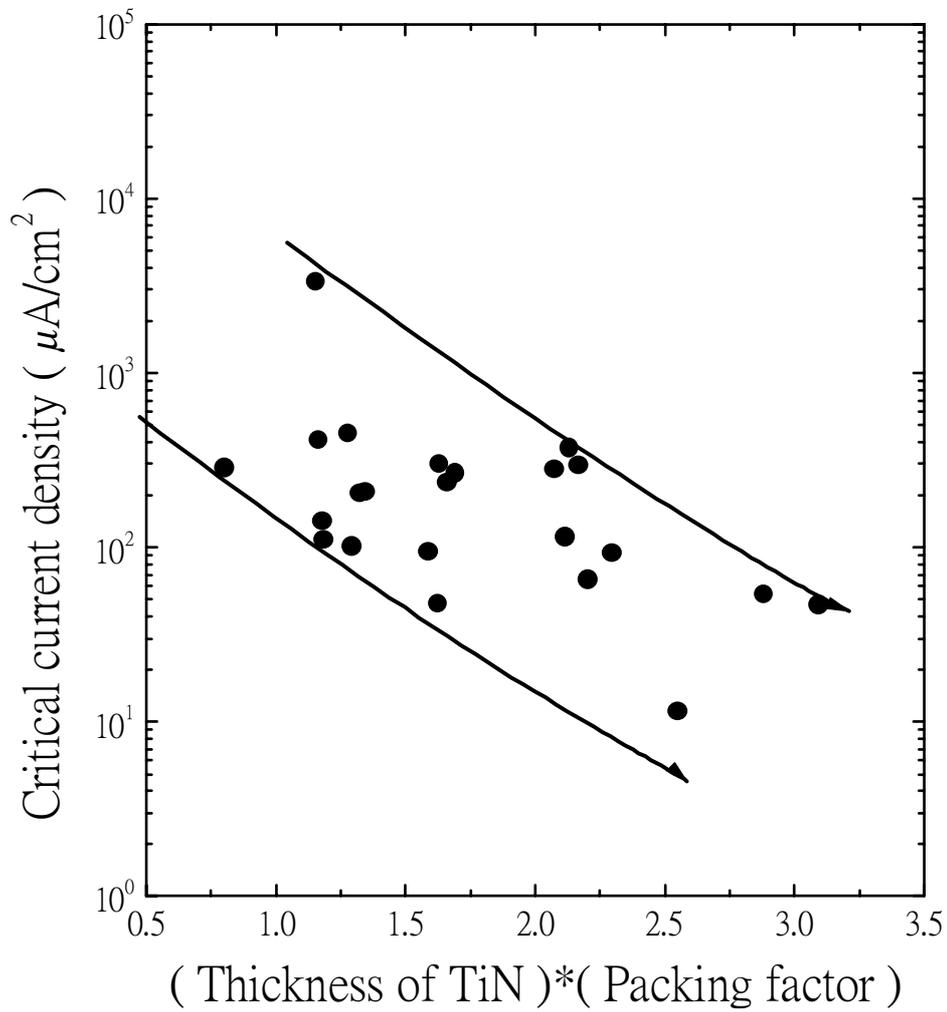


圖 4.35 硫酸溶液中臨界電流密度與(氮化鈦覆膜厚度)*(堆

積

因子)的關係圖

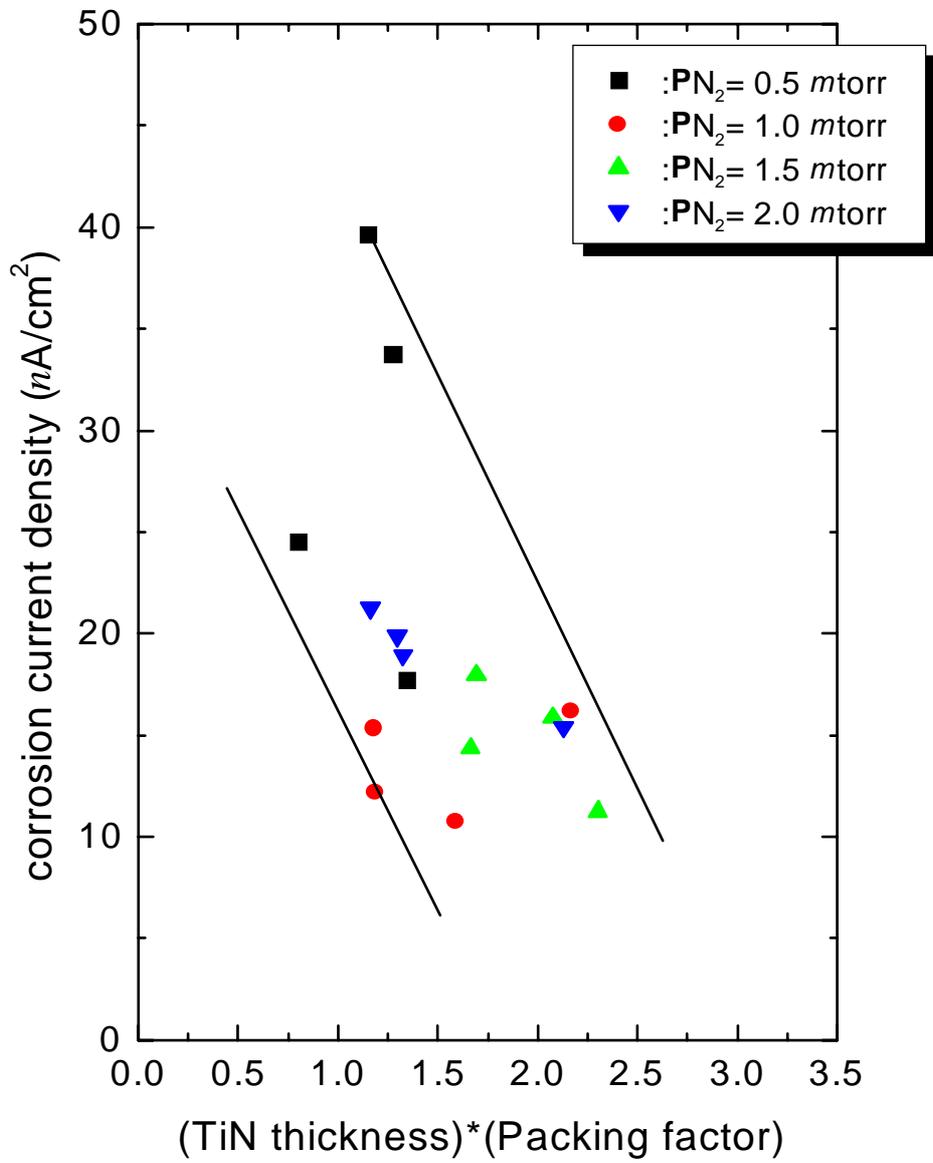


圖 4.36 試片在氯化鈉溶液中之腐蝕電流密度與
(氮化鈦厚度)*(堆積因子)關係圖

4.4.2 鹽水噴霧腐蝕試驗

根據 CNS 4158 中國國家標準，所有製程參數實驗的試片經過 500 小時鹽水噴霧環境的測試，接著在光學顯微鏡下觀察腐蝕現象(圖 4.37)，以覆膜經過此測試後表面能否保持完整性與腐蝕物的產生數量作為判定之原則。

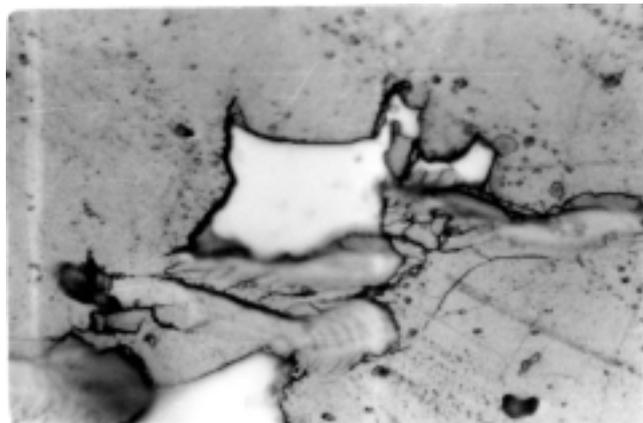
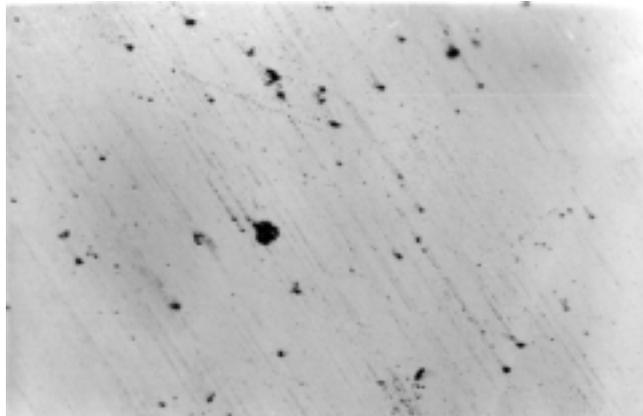
氮化鈦的化學穩定性極高，即使在 600°C 高溫下，氧化反應的速率還是相當緩慢($2\text{TiN} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{TiO}_2 + \text{N}_2$)。此顯示出氮化鈦之良好的抗蝕性。然而在 500 小時的鹽霧試驗之後，卻發現大部分的試片都有腐蝕現象，結果如圖 4.38 及圖 4.39。

根據圖 4.38 的結果說明，在堆積因子小於 0.8 之時，鍍著單層氮化鈦膜的試片無法避免有腐蝕的發生，也就是腐蝕溶液會沿著覆膜結構鬆散之處入侵，與基板發生反應產生腐蝕生成物(圖 4.37)；而腐蝕生成物又對氮化鈦覆膜產生擠壓的效應，使氮化鈦承受多餘的應力，覆膜內部原本就有壓應力存在，一旦應力提高超出氮化鈦鍍層的負荷時將致使覆膜剝離，這時腐蝕溶液更容易接觸到基板，如此循環下去更降低了覆膜的附著性，腐蝕程度也更加嚴重。

圖 4.38 中可劃分出一明顯界限，顯示出當堆積因子愈高且覆膜厚度愈寬，試片愈不易受到腐蝕溶液的侵蝕，此呼應了在動態極化掃描

中，臨界電流密度受到氮化鈦厚度及堆積因子加成作用而降低的現象。許多的研究結果顯示，覆膜的腐蝕乃是腐蝕因子穿過鍍層攻擊基材所致 [28-33]，其路徑不外乎是覆膜破裂處與覆膜之結構缺陷—蝕孔 (pinhole)。然而，由覆膜表面所觀察出之蝕孔常終止於覆膜中，並未通達至基材，那些可通達基材造成腐蝕的稱為開蝕孔(open pinhole)。若是可確實得知開蝕孔的多寡，吾人便可瞭解、進而控制腐蝕的速率。很遺憾地，現今僅有間接的方式推算開蝕孔數量，非常不易直接計算而得；由本研究之結果發現，可以(覆膜厚度)*(堆積因子)的加成性來計量薄膜的腐蝕抗性，此不啻為一簡單的測試方法。

在鹽霧實驗中，鍍有鈦中間層的試片鈦也顯現了較佳的腐蝕抗性，雖然如此，鍍有鈦層仍無法避免發生腐蝕反應。從圖 4.39 看來，對雙層覆膜而言，氮化鈦的厚度顯然較堆積因子更具抵抗腐蝕因子的襲擊。



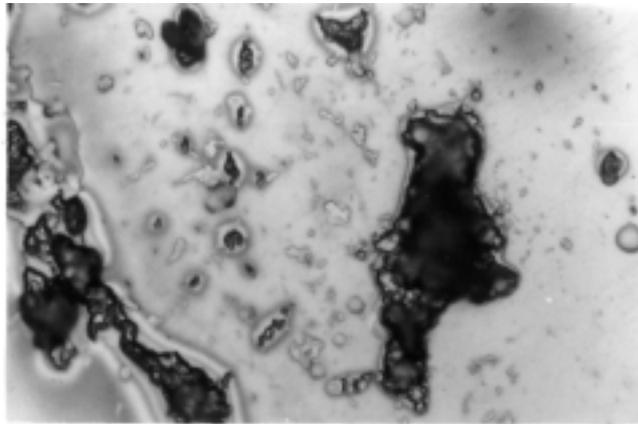


圖 4.37 氮化鈦覆膜經鹽水噴霧試驗測試後之表面型態：(a)完整的覆膜
表

面；(b)腐蝕因子侵蝕覆膜剝離處；(c)腐蝕生成物。

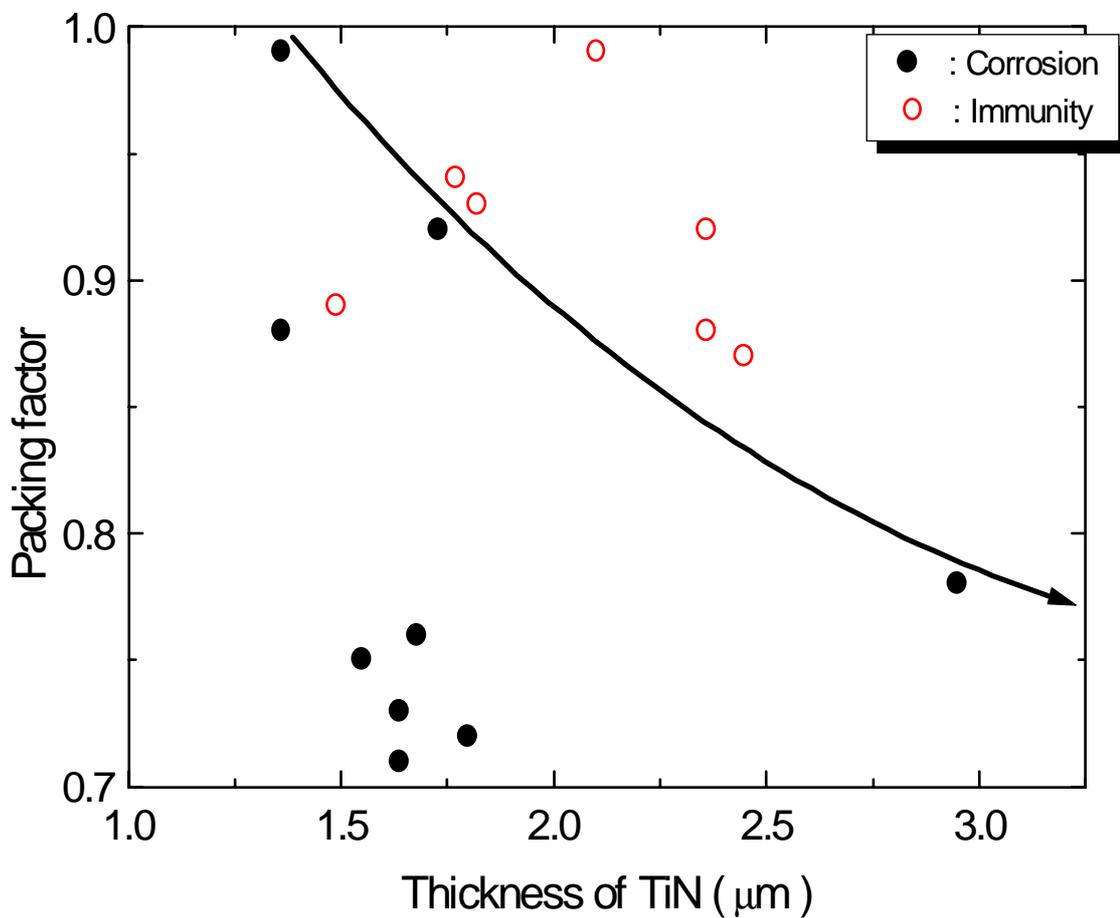


圖 4.38 氮化鈦覆膜厚度與堆積因子對鹽水噴霧腐蝕性質的影響

響

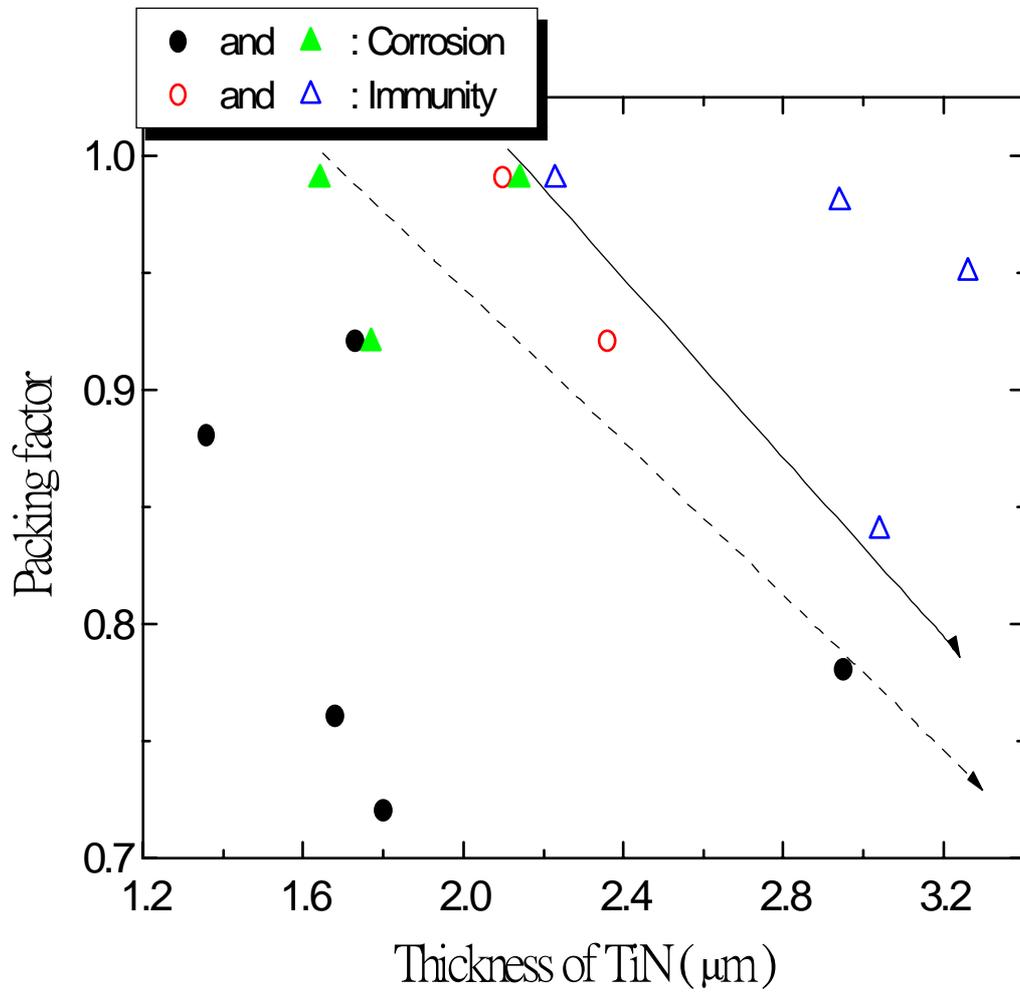


圖 4.39 相同製程條件下之氮化鈦與加入鈦中間層試片之鹽水噴霧腐蝕性比較圖。

○與● 代表 單層氮化鈦試片、△與▲代表加入鈦中間層之雙層覆膜。

4.5 氮化鈦覆膜附著性與腐蝕抗性

氮化鈦覆膜的腐蝕抗性除了受緻密度與厚度的影響外，附著性之好壞亦會左右氮化鈦腐蝕抗性的表現。圖 4.40 說明界面極限剪應力與腐蝕電流密度的關係，當界面極限剪應力愈高時，腐蝕電流密度也跟著下降，這表示當覆膜的附著性良好時，可有效的提昇腐蝕抗性；一旦覆膜附著不佳，容易受到外力作用造成剝離時，導致基板暴露在腐蝕環境之中，加速了腐蝕因子的破壞。以臨界電流密度的觀點來探討，同樣有隨界面極限剪應力上升而減小電流密度的效應(圖 4.38)。對臨界電流密度而言，此一趨勢顯然更為集中。在進行極化掃描之時，基板與腐蝕因子作用形成鈍化膜，當電位高於腐蝕電位之後，由於電位的增加與腐蝕反應所產生的氣體使得鈍化膜破裂，造成電流密度的急速上升；另一方面，腐蝕生成物在孔隙的累積使得氮化鈦覆膜與基板間的應力增加，一旦附著性不佳，覆膜的剝離將使基板暴露面積增加，基板受到腐蝕因子的攻擊加劇，導致臨界電流密度的增加。因此對臨界電流密度而言，顯然附著性對於腐蝕抗性較覆膜結構有更重要的影響力。

然而在圖 4.40 與圖 4.41 之當中，所有附著性高並且電流密度低者皆是鈦中間層覆膜所貢獻，以上附著性與腐蝕抗性的關係便受到考驗。

由附著性來看，在鍍鈦中間層試片中，依據 SIMS 的結果，可發現界面剪應力與擬擴散層成正向關係，(圖 4.42)，當擬擴散層愈厚時，附著性會跟著增加。然而從圖 4.43 中，顯示了擬擴散層的增加是對氮化鈦/鈦雙層膜有增加附著性的效果，間接造成腐蝕抗性的提昇，當擬擴散層大於 $0.2 \mu\text{m}$ 時臨界電流密度可降至一底線值。加上單獨鈦膜的電流密度比單層氮化鈦大得多，若以為臨界電流密度的降低純為鈦膜的存在之故便十分牽強，由此可說明了附著性之優劣對腐蝕抗性有直接影響之證據。

圖 4.44 為單層氮化鈦覆膜附著性對臨界電流密度的影響，當界面極限剪應力大於 6GPa 時，臨界電流密度不受附著性左右，小於 6GPa 時臨界電流密度便開始增加，若欲找出一分野界定界面極限剪應力，對於單層氮化鈦覆膜，可約略設定於當大於 6GPa 時覆膜便不容易剝離導致腐蝕抗性的惡化。

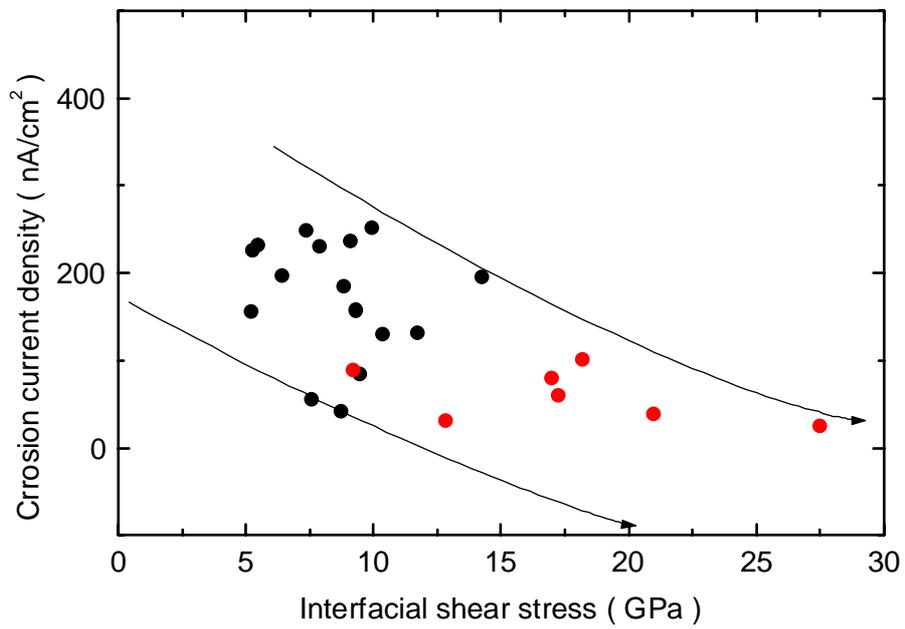
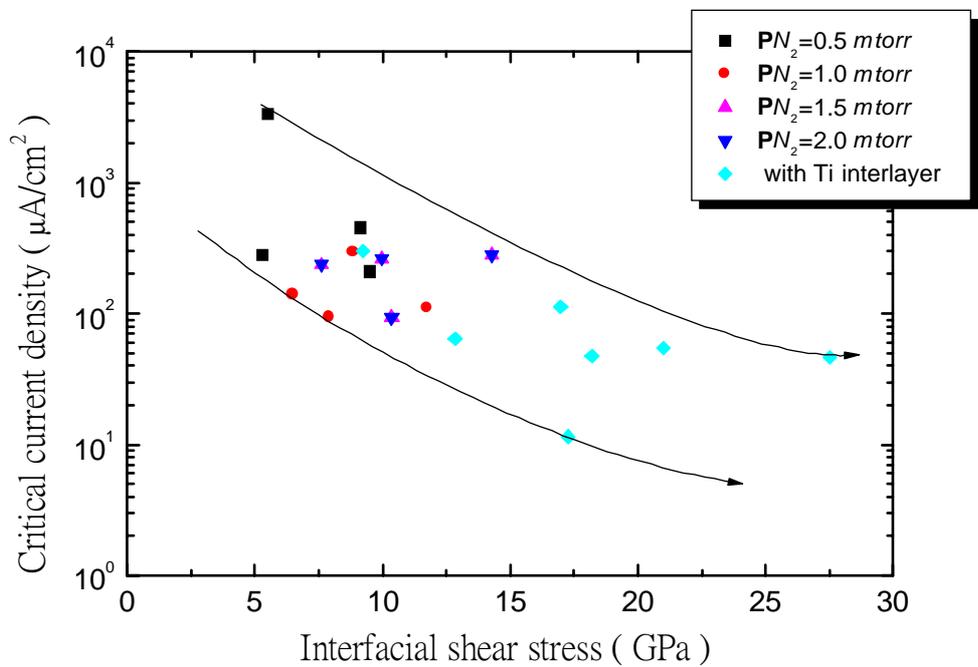


圖 4.40 硫酸溶液中之腐蝕電流密度與界面極限剪應力的關係



係

圖 4.41 硫酸溶液中臨界電流密度與界面極限剪應力之關係

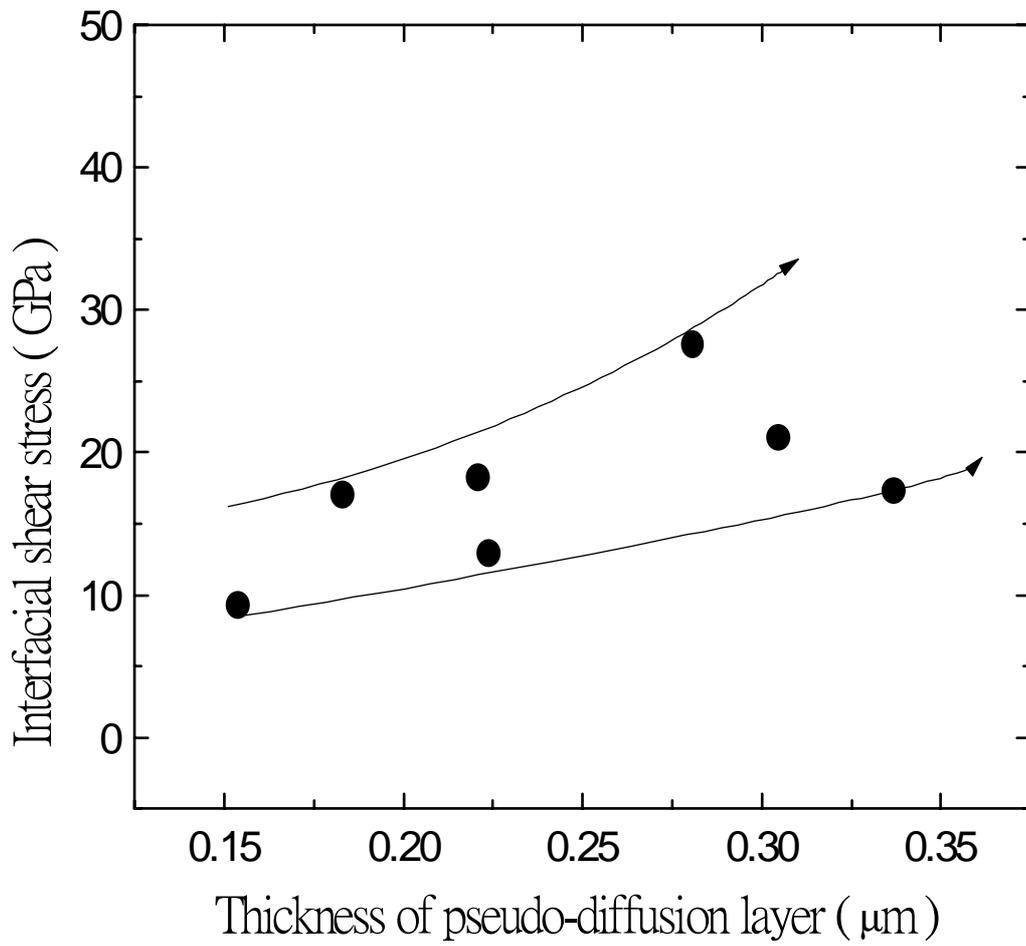


圖 4.42 擬擴散層對界面極限剪應力之影響

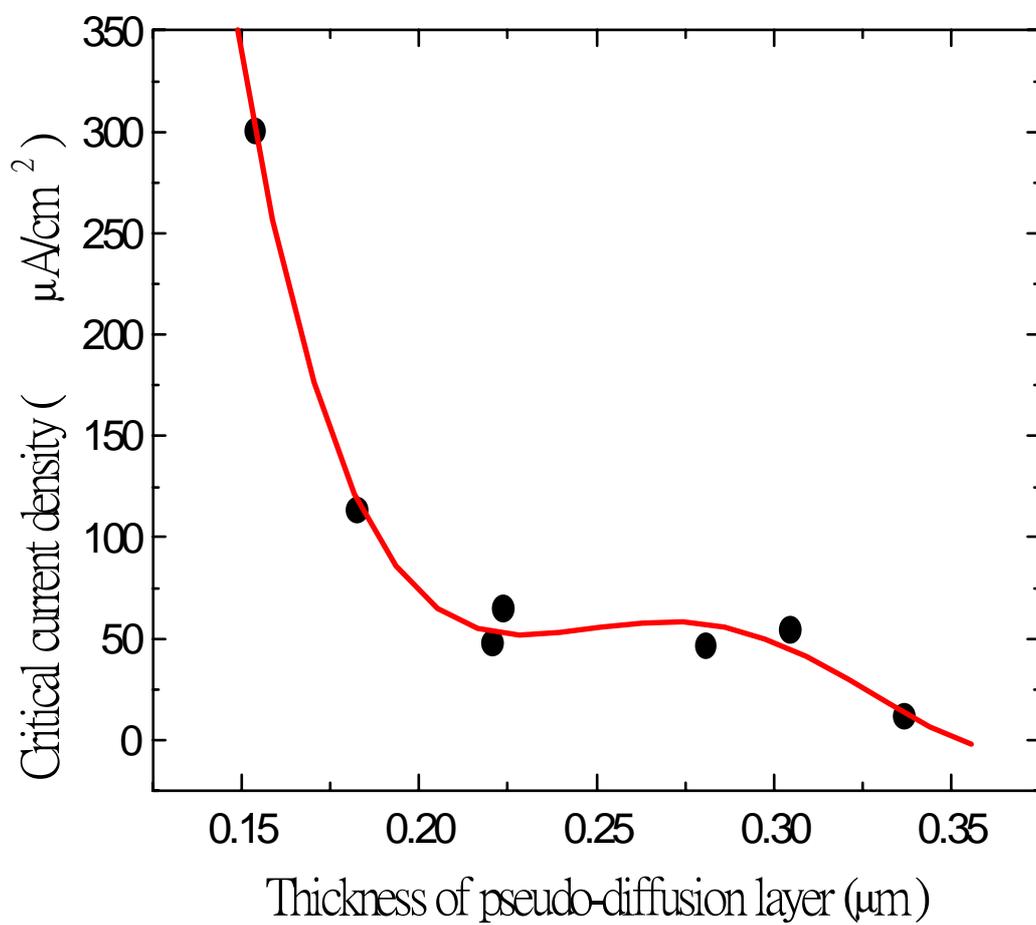


圖 4.43 擬擴散層與臨界電流密度的關係

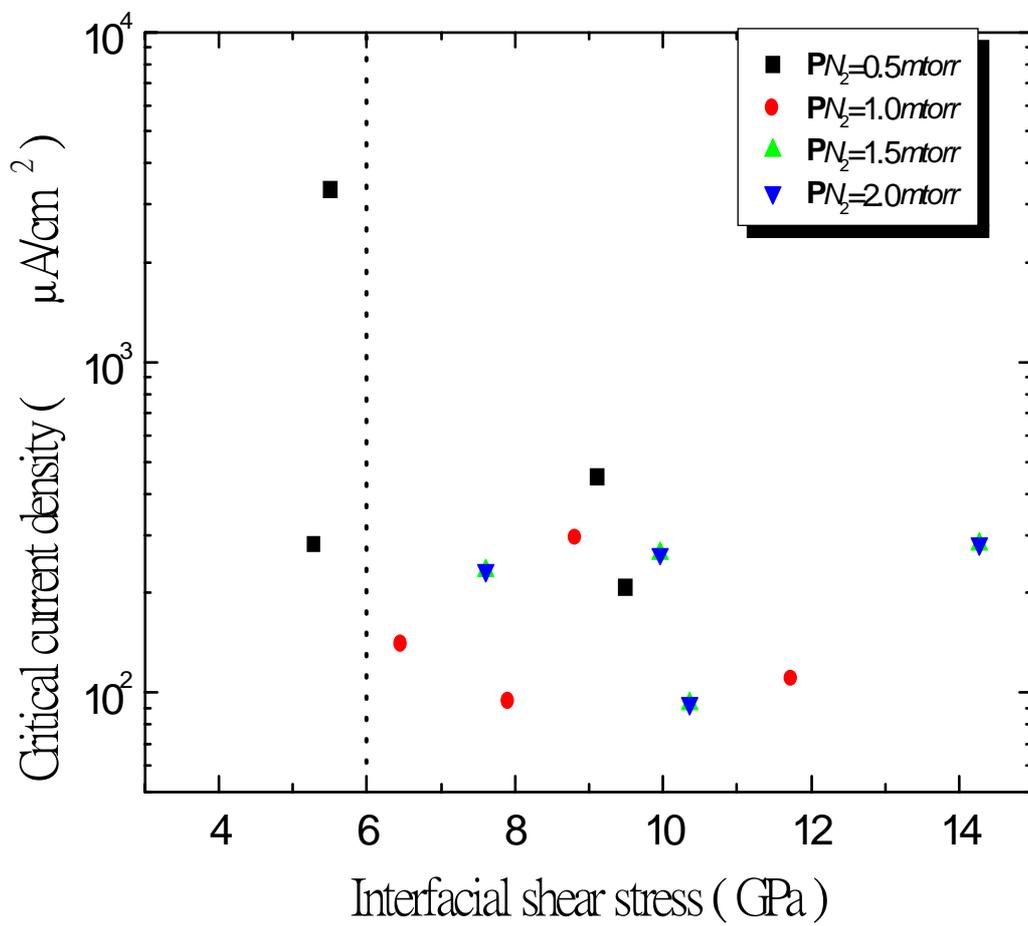


圖 4.44 界面極限剪應力對臨界電流密度之影響

4.6 製程參數對氮化鈦覆膜的影響

對附著性而言，鍍上鈦中間層可有效增加氮化鈦覆膜的界面極限剪應力，是故在探討製程參數的影響時便單獨考慮氮化鈦膜的情形，
圖 4.45

與圖 4.46 分別為基板偏壓與氮氣分壓對界面極限剪應力的關係。在圖 4.45 中，不論在何種氮氣分壓下，當基板偏壓為 40V 與 60V 時，比在 20V 與 80V 的偏壓下有較高的界面剪應力。此顯示在偏壓 20V 由於偏壓產生的電場不強，所吸引游離粒子的數目較少，致使覆膜成核的速率較緩，晶體不易形成，薄膜呈現鬆散的結構與較低的附著性；而在偏壓 80V 時雖然離子被快速吸引至基板，但由於晶體被多量的離子轟擊，使基板表面吸附原子的遷移力過高，到達合適的成核位置後因動能過高而跳脫，導致鍍層之附著性降低。

從氮氣分壓的改變來觀察其對附著性的影響(圖 4.46)，在氮氣分壓 0.5mtorr 與 2.0mtorr 時，界面極限剪應力較低，而在 1.0 與 1.5mtorr 時有較高的界面剪應力。當氮氣分壓為 0.5mtorr，由於壓力低時提供氮原子的數量過低，氮化鈦的成核也因此減少，使得附著性下降；但當氮氣分壓為 2.0 mtorr 時，氮原子的數目眾多，多餘的氮原子入射使已經就成核位置的吸附原子(ad-atom)又四處流竄，覆膜不易披覆至基板；

另外，氮原子的過量相對地使形成氮化鈦所需的鈦原子跟著不足，也會使附著性下降。

在腐蝕抗性上同樣地考慮製程參數對單層氮化鈦之影響。圖 4.47 為硫酸溶液中腐蝕電流密度與基板偏壓之關係。由於腐蝕乃一複雜的行為，想要單純由製程參數來控制並不容易。從此圖來看基板偏壓對腐蝕電流密度無實質的影響，然而，比較各試片之堆積因子發現腐蝕電流密度低於 100 nA/cm^2 者全部都是堆積因子大於 0.8 者，而腐蝕電流密度高的試片其堆積因子全都小於 0.8。這一結果表示覆膜之堆積因子為基板抵抗腐蝕的必要條件，但卻非充分條件。此與鹽水噴霧實驗的結果正好符合。

另外，基板偏壓對硫酸溶液中的腐蝕電流密度亦無法產生效果。由圖 4.47 可看出，絕大部分試片其腐蝕電流密度皆落在虛線範圍之下，但唯獨試片編號 S1 及 S2 有較差的抗蝕性。檢視試片 S1 與 S2 的其他性質，發現他們的硬度遠大於其他的鍍膜條件，顯示韌性很低，容易脆裂；界面剪應力不高，容易造成剝落；堆積因子也低於 0.8 的抗蝕必要性；與圖 4.48 比較試片 S1 與 S2 同樣具有較高的臨界電流密度。考量氯化鈉溶液之腐蝕電流密度與基板偏壓的關係(圖 4.49)，發現在氮氣分壓大於 1.0mtorr 時，氯化鈉中的腐蝕電流密度隨偏壓增加而下降，

顯示偏壓的提昇使覆膜趨於緻密，但是當偏壓大至 80V 後，由於離子轟擊的效果過強使缺陷增加，結構反而不夠緻密；而氮氣分壓大至 2.0 mtorr 後，腐蝕電流密度卻又升高，顯示氮原子的過量與不足使覆膜結構變得鬆散。綜合所有之因素都明白顯示出腐蝕乃是附著性較差導致氮化鈦覆膜剝離與覆膜結構鬆散之故。

對鍍有鈦中間層的試片而言，氮氣分壓的增加可使附著性增強(見 4.4.2 節，圖 4.20)，與圖 4.50 進行整合，可發現當氮氣分壓大於 1.0mtorr 時，臨界電流密度趨於平緩。顯示對於鍍著鈦中間層的試片，界面極限剪應力大於 10GPa 時，雙層覆膜可良好地附著在基材上，且具有極佳的腐蝕抗性。

總結本研究所有之結果，不論對於氮化鈦膜抑是氮化鈦/鈦雙層膜，可發現本離子鍍著系統可選擇製程參數來控制所需的覆膜性質。基板偏壓的增加可使氮化鈦的結晶結構趨向(111)的優選方向，對硬度值而言，基板偏壓增加與氮氣分壓降低會造成硬度值下降；而基板偏壓在過低或過高的情況皆會造成覆膜附著性的減弱與結構上的變化，控制在偏壓 40V 或 60V 是較好的選擇。而氮氣分壓的改變也會使附著性產生變化，同樣不宜有高於 1.5mtorr 或低於 1.0mtorr 的氮氣分壓。對於鈦中間層來說，氮氣分壓的增加可增強擬擴散層的發展，改善單層氮

化鈦之附著性，同時也提高了腐蝕抗性，當分壓控制在 1.0mtorr 之上時，可使腐蝕的效應降到最低。歸納本離子鍍著系統長期研究之結果 [12,13,43]，發現不論是田口式實驗歸納法抑是一次一因子實驗，最佳的氮化鈦覆膜性質皆由基板偏壓 40V 與氮氣分壓為 1.0 及 1.5mtorr 時所顯現，而至於追求優異性質之氮化鈦薄膜也可由製程參數的選擇加以控制。

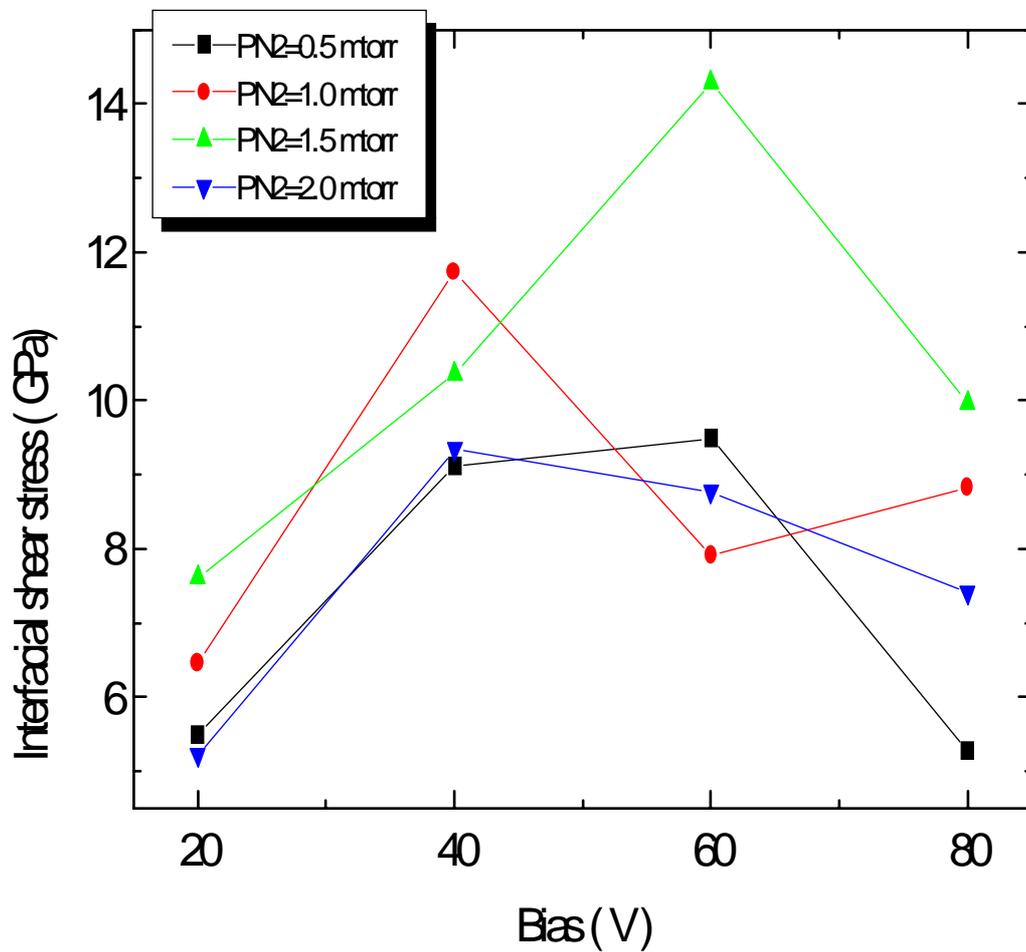


圖 4.45 基板偏壓與界面極限剪應力之關係圖

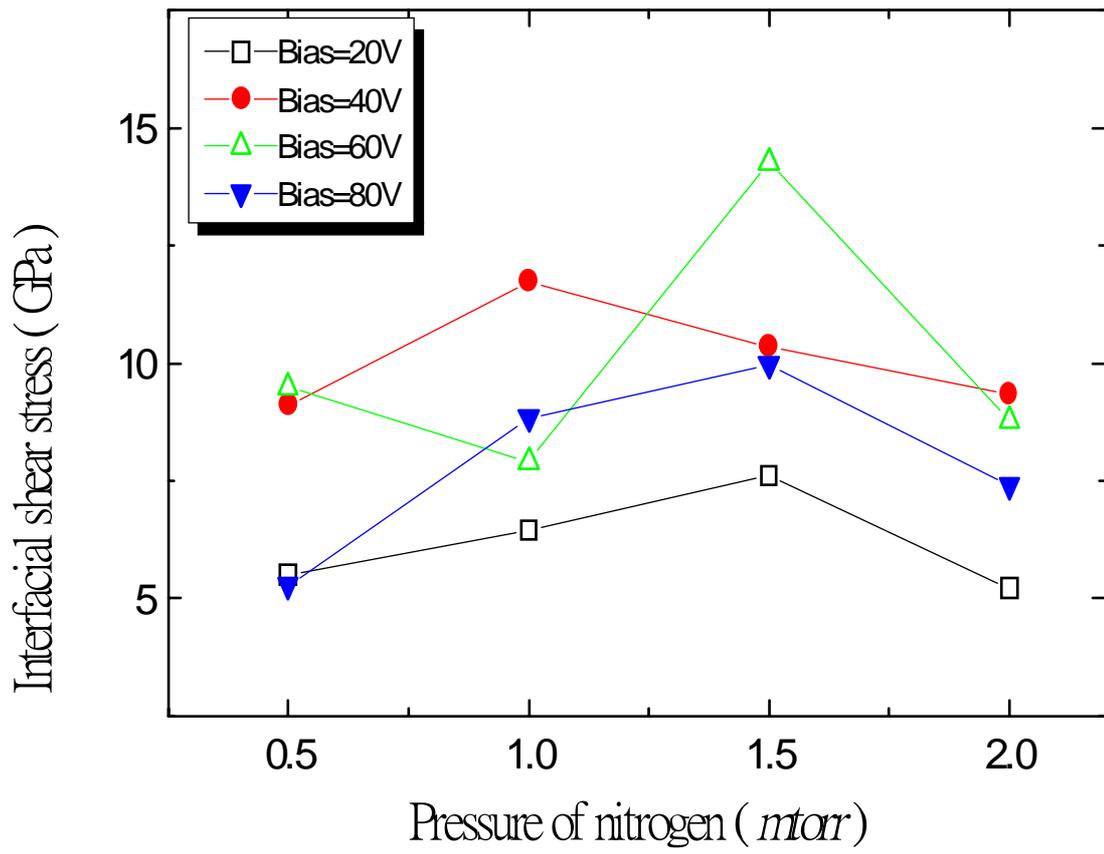


圖 4.46 氮氣分壓與界面極限剪應力關係圖

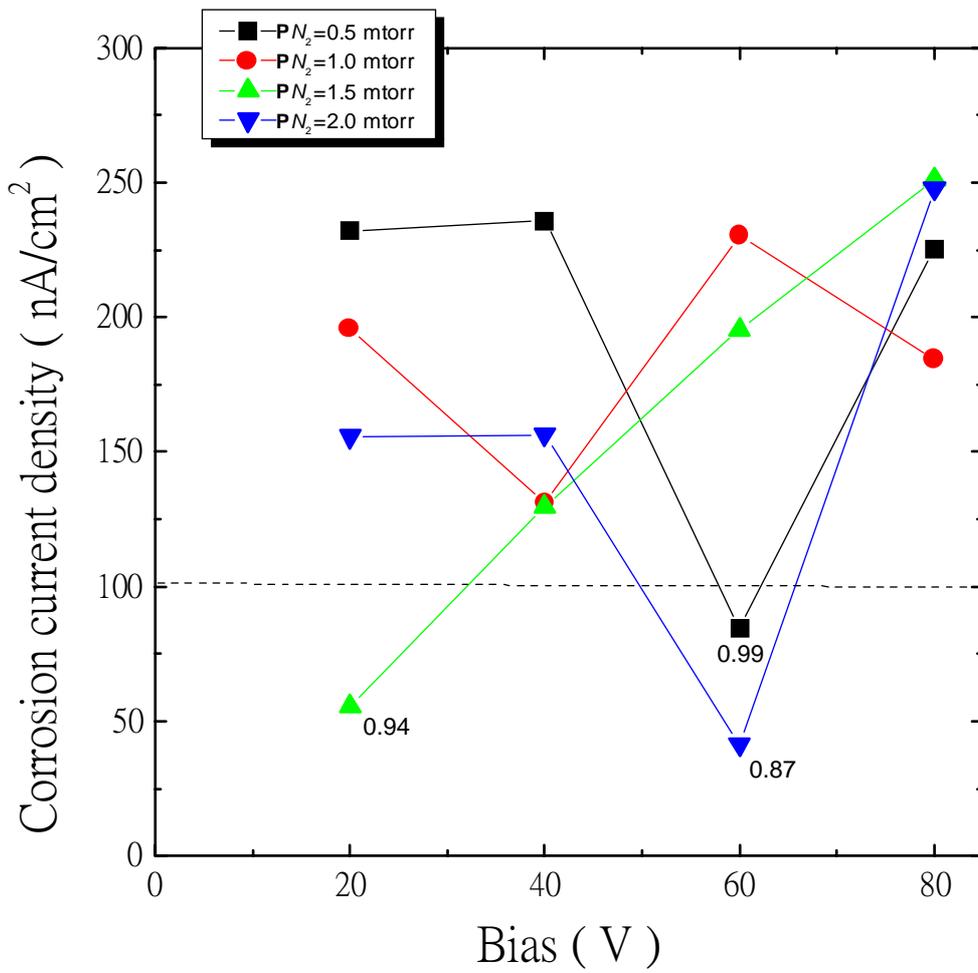


圖 4.47 硫酸溶液中基板偏壓與腐蝕電流密度關係圖，圖中

所

註明的乃是堆積因子大小

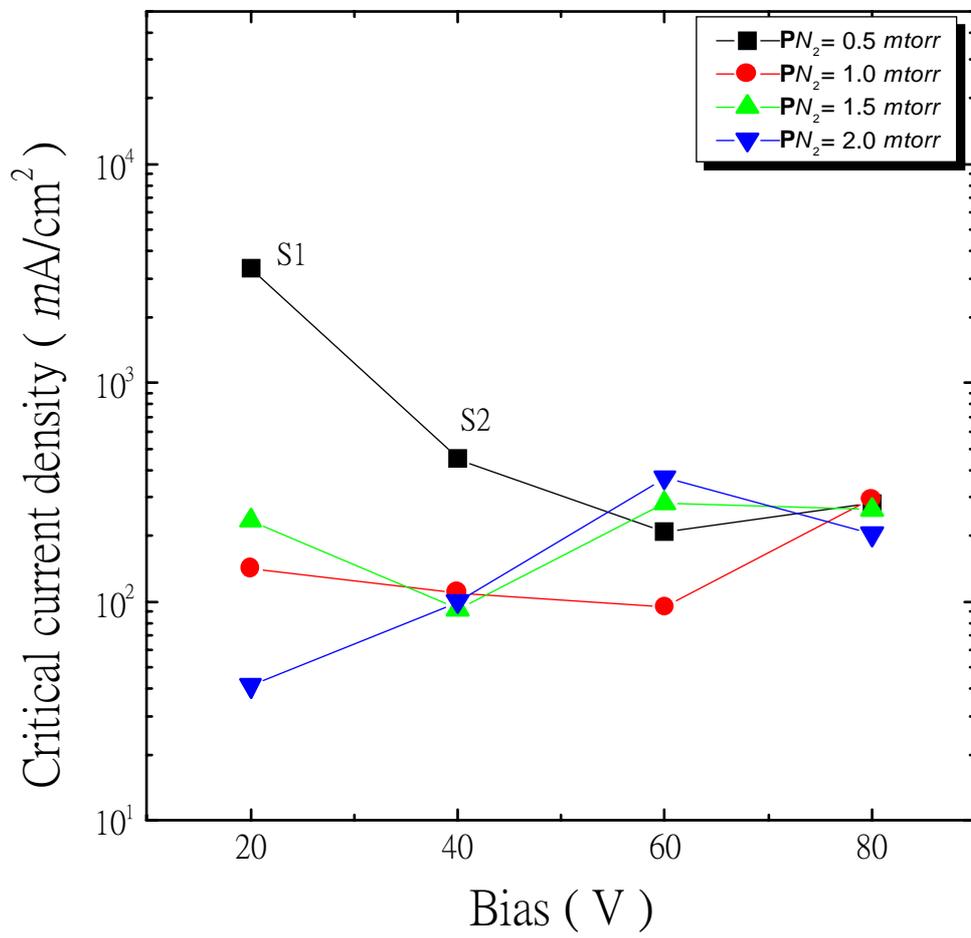


圖 4.48 硫酸溶液中臨界電流密度與基板偏壓關係圖

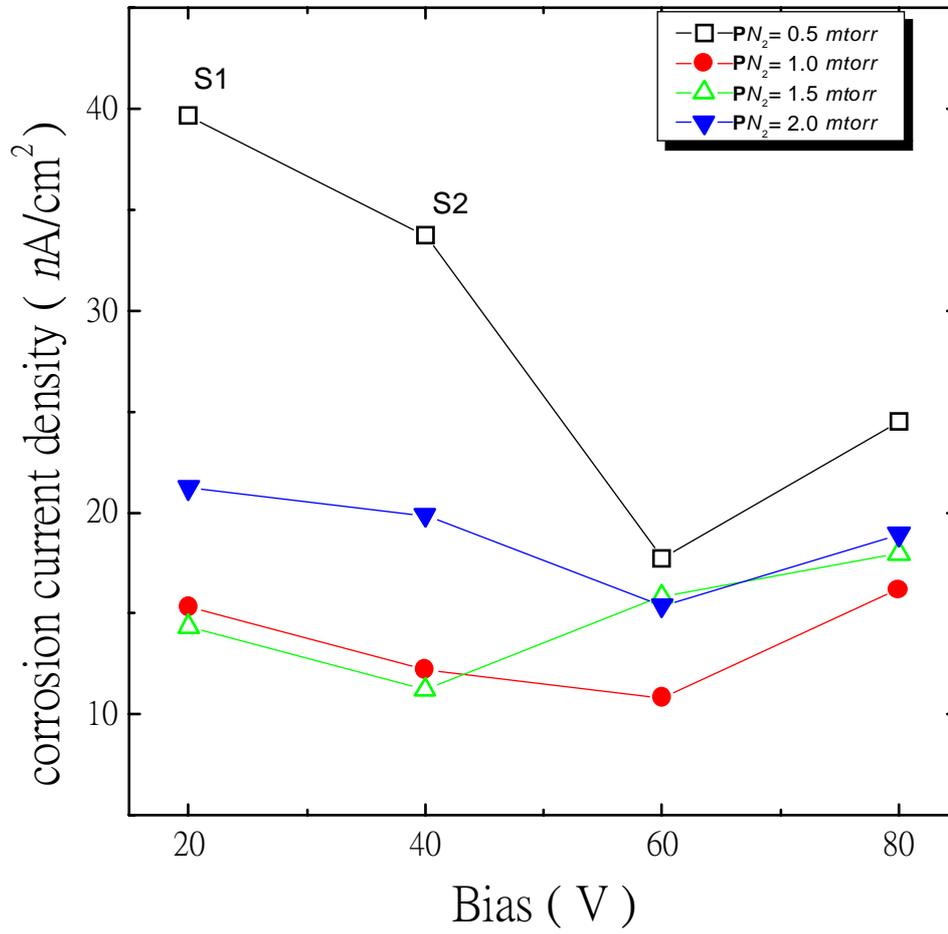


圖 4.49 氯化鈉溶液中基板偏壓與腐蝕電流密度關係圖

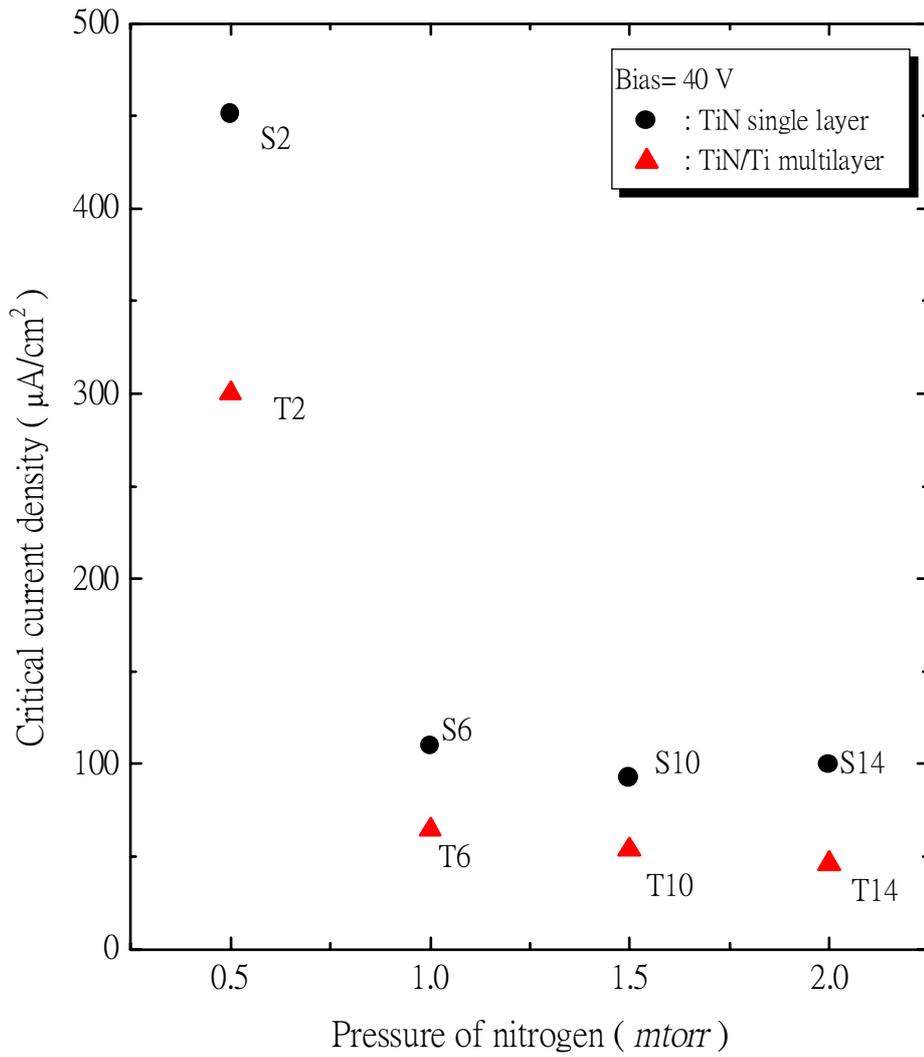


圖 4.50 鍍著鈦中間層與單層氮化鈦之氮氣分壓與臨界電流
密度關係圖

第五章 結 論

- (一) 本離子鍍膜機經田口法最適化分析與一次一因子試驗結果顯示，可利用製程參數的變化來控制薄膜的性質。基板偏壓上升可使(111)成爲優選方向；在偏壓 40V 時可獲得較佳的附著性與較緻密的結構，偏壓的降低與低氮氣分壓可形成 Ti_2N 結構。氮氣分壓在 1.0 與 1.5mtorr 之間時也可提高覆膜附著性，也就是提高腐蝕抗性。但製程參數無法單獨控制薄膜緻密性或鍍層之厚度。
- (二) 界面極限剪應力可用來評估氮化鈦附著性的大小，覆膜的附著性與擬擴散層的厚度有關，擬擴散層的增加使附著性變強；而加入鈦中間層除了可有效提昇氮化鈦覆膜的附著性。加入鈦中間層之氮化鈦覆膜之界面極限剪應力大於 10 GPa 及擬擴散層厚度大於 $0.2 \mu m$ 時，可有效降低臨界電流密度。
- (三) 動態陽極極化掃描的結果顯示，附著性、氮化鈦覆膜致密性與厚度對於腐蝕抗性均有正面的提昇作用。此外，500 小時鹽霧試驗驗證了氮化鈦覆膜之抗蝕性受到覆膜厚度與氮化鈦堆積因子之雙重作用，此一加成性可作爲薄膜腐蝕抗性良莠之簡易依據。附著

性愈佳、覆膜結構愈緻密及具有一定之厚度，可保護基板不易受腐蝕因子侵蝕。對於腐蝕電流密度而言，其大小主要由覆膜緻密性與厚度所影響；對於臨界電流密度而言，附著性卻比覆膜結構與厚度來得重要。

(四) 本研究的結果顯示：硬度值高者，其附著性與腐蝕抗性並非同樣優

異。對於薄膜的品質不可單純考量硬度值的高低，需要對其性質做

一取捨，選擇適當的附著性、抗蝕性及硬度等，以符合其用途。

第六章 參考文獻

- [1] R.A.Dugdale, *J.Mater.Sci.*,1(1966)160.
- [2] 竹田博光、賴耿陽，*陶瓷覆膜技術*(1989)17.
- [3] Milton Ohring, *The Materials of Science of Thin Films*
- [4] D.Muller, Y.R.Cho, S.Berg and E.Fromm , *Surface and Coatings Technology*, **60** (1993) 401.
- [5] S.J.Bull and D.S.Rickerby, *Surface and Coatings Technology*, **36** (1988) 503.
- [6] C.Subramanian, K.N.Strafford, T.P.Wilks, L.P.Ward and W. McMillan , *Surface and Coatings Technology*, **62**, (1993) 529
- [7] P.A. Steinmann, Y. Tardy and H.E. Hintermann, *Thin Solid Film*, 154 (1987) 333
- [8] P.A. Steinmann and H.E. Hintermann , *J.Vac. Sci. Technol.A* 3 No.6 (1985) 2394
- [9] H.K.Pulker, *Coating on Glass*, Elsevier, Scientific Publishers, Amsterdam(1984).
- [10] D.M.Mattox, R.F.Bunshah and John M.Blocher, *Deposition*

Technologies for Films and Coatings,p65.

- [11] F.-S.Shieu, R.Raj and S.L.Sass, *Acta Metall. Mater.*,Vol.38,
No.11(1990)2215.
- [12] 宋盈徹，*鍍膜製程最適化與 TiN 覆膜性質之研究*(1996).
- [13] 潘武陵，*AISI D2 鋼披覆氮化鈦薄膜之製程最適化與覆膜性質研究*
(1997).
- [14] L.E.Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic
Press, New York(1971).
- [15] E.Torok and A.J.Perry, *Thin Solid Films*,153(1987)37.
- [16] Nadir A.G.Ahemed, *Thin Solid Films*,241(1984)179.
- [17] A.J.Perry, *Thin Solid Films*,107(1983)167.
- [18] H.Holleck, *J.Vac.Sci.Technol.*,A4(6)(1986)2661.
- [19] N.Zhang and Y.Wang, *Thin Solid Films*,214(1992)4.
- [20] Zb.Bolarski, K,Wokulska and Z.Wokulski, *Journal of Crystal
Growth*,52(1981)290.
- [21] K.Baba, R.Hatada, *Surf.Coat.Technol.*,66(1994)368.
- [22] U.K.Niiala, S.O.J.Kirivuori, J.M.Molarius and M.S.Sulonen,

- Surf.Coat.Technol.*,33(1987)213.
- [23] J.-E.Sundgren, B.O.Johansson and S.E.Karlsson, *Thin Solid Films*,105(1983)353.
- [24] T. Kado, R. Makabe, S. Mochizuki, S. Nakajima and M. Araki, *Corrosion Engineering*,36(1987)551 .
- [25] K. Fukutomi, and M. Okada, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 35(1984) 45 .
- [26] M. J. Park, A. Leyland and Metthews, *Surf. Coat. Teck.*, 43/44(1990) 481 .
- [27] K. Takizawa, M. Fukushima, H. Okada and H. Imai, *Hyomen Gijutsu*, 42(1991) 1255 .
- [28] J.Michalski, Ellina Lunarska, T.Wierzchon and S.AlGhanem, *Surf. Coat. Technol.*,72(1995)189.
- [29] Jin Zhujing, Liu Changqing , Yu Li and Wu Weitao, *Surf. Coat. Technol.*, 46 (1991) 307 .
- [30] Takumo Okamoto, Makoto Fukushima, Kikuo Takizawa,*Corrosion Engineering*, 45(1996) 425 .
- [31] Hitoshi Uchida, Shozo Inoue, Yasuhide Nakano and Keiji Koterazawa,

Corrosion Engineering,44(1995)413

[32] S.D.Chyou, H.C.Shih and T.T.Chen, *Corrosion Science*,Vol.35,
Nos1-4(1993)337.

[33] C.B. In, S.P. Kim, Y.I.Kim, W.K. Kim, I.H.Kuk, S.S.Chun and W.J. Lee,
Journal of Nuclear Materials, 211(1994) 223 .

[34] Marsg. Fontana and Norbert D. Greene, *Corrosion Engineering*,
McGraw-Hill Press(1978).

[35] F. Altmayer, *Plating and Surface Finishing*, 72 (1985) 36.

[36] *Annual Book of ASTM Standard*, 15 (1985) 22.

[37] Jill Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*,
Perkin-Elmer Corporation(1992).

[38] 陳進財，*中空陰極放電式電漿離子鍍著氮化鈦薄膜之研究*(1995).

[39] 蔡育萍，*離子鍍著系統中偏壓及氮氣分壓對於氮化鈦薄膜於不銹鋼上之微結構及機械性質之影響*（1998）。

[40] F.S. Shieu, L. H. Cheng, Y.C. Sung, J.H. Huang and G.P. Yu, *Materials Chemistry and Physics*, 50(1997)248.

[41] S. J. Bull, P.R. Chalker, C.F.Ayres and D.S. Rickerby, Materials Science and Engineering, A139(1991)71.

[42] M. Herranen ^{a,*}, U. Wikund ^b, J. -O. Carlsson ^a and S. Hogmark ^b, Surface and Coating Technology, 99(1998)191 .

附錄 A 製程最適化實驗與結果討論

1. 田口式實驗規畫法簡介

對於一個工程師而言，面對一個複雜系統或製程時，為獲得符合需要的產品，大量的工程努力是花在進行實驗上，故而能以最少人力、物力來了解此系統便為吾輩所追求。以本 HCD 鍍膜製程為例，眾多的製程參數如：鍍著功率、基材負偏壓、氮氣分壓、蒸發源與基板的距離.....等往往令實驗者不知如何下手鍍著出穩定且品質良好的膜層。傳統的實驗方法採用一次一因子法或試誤法。這種作法往往需要投入巨大的成本而且常常成效不彰。一個有效率的方法是田口式實驗規畫法，藉著統計實驗設計的觀念來規畫實驗，使實驗者能對眾多的製程設計參數做出可靠且有效的工程判斷，並進而尋求此系統的最適化操作條件。

田口式實驗規畫法利用一個叫直交表的數學工具，以少數的實驗來研究眾多的製程參數。同時，也以一個新的品質指標來預測產品（或試片）的品質；此一指標，我們稱之為信號雜訊比(S/N ratio)。對於實驗結果，利用變異數分析法評估製程參數對品質特性的影響，並經由兩次的驗證實驗以確定田口規畫法對於此系統的適用性。

在以下的內容中，將會以本 HCD 鍍膜製程為例，以覆膜硬度值與沈積速率為目標品質特性，循序介紹且引入田口規劃法對實驗結果進行分析。實驗流程如圖 A.1 所示。

2 製程最適化實驗

本研究選取四個製程參數進行氮化鈦覆膜硬度最適化實驗，分別是氮氣分壓、基板偏壓、基板初溫及鍍膜電流。每一參數有三個設定值，如表 A.1 所示。若是以傳統的一次一因子方法進行此製程，則實驗次數將高達 $3^4=81$ 次。在田口式實驗規劃法中，依需求設計了許多相異的直交表，我們可針對製程選取合適的直交表進行實驗。直交表的特色在於有一均衡性(balancing property)，亦即直交表中任何兩行因子水準的所有組合都出現過，而且出現次數相同，以顯示出組合上的直交性。本實驗所選取的直交表如表 A.2。根據此一直交表，完成此製程僅需 9 次個別實驗即可。

本研究進行一次矩陣實驗與兩次驗證實驗，產出之所有試片皆進行氮化鈦覆膜硬度值與沈積速率的因子效果分析，以硬度值作為品質特性優劣的依據，尋求最適化之條件。鍍膜條件如表 A.3 所示，表中列出的平均溫度與平均電流為鍍膜過程中，每隔五分鐘記錄之溫度平均值與鍍膜電流平均值。

表 A.1 最適化實驗製程參數表

製程參數	設定值
氮氣分壓 (PN ₂)	0.5, 1.0, 1.5 mtorr
基板偏壓 (Vb)	40, 55, 70 V
基板初溫 (Ts)	300, 365, 430 °C
鍍膜電流 (P)	190, 210, 230 A

表 A.2 矩陣實驗直交表

實驗 編號	因子配置			
	A	B	C	D
X1	1	1	1	1
X2	1	2	2	2
X3	1	3	3	3
X4	2	1	2	3
X5	2	2	3	1
X6	2	3	1	2
X7	3	1	3	2
X8	3	2	1	3
X9	3	3	2	1

3. 矩陣實驗結果分析

田口方法將產品品質的測量值或測量平均值稱為信號(signal)，造成產品機能表現偏離目標值的各種因素稱為雜訊(noise)，而以信號雜訊比代表產品的品質特性。

信號雜訊比($S/N = \eta$)的定義如下：

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right]$$

其中， y_i 代表品質特性的測量值， n 為測量的次數。

表 A.3 矩陣實驗鍍膜條件表

鍍膜條件 實驗編號	A	B	C	D	平均溫度 (°C)	平均離子電流 (A)
	PN ₂ (mtorr)	V _b (V)	T _s (°C)	P (A)		
X1	0.5	40	300	190	338	1.38
X2	0.5	55	365	210	380	1.83
X3	0.5	70	430	230	431	2.27
X4	1.0	40	365	230	382	1.85
X5	1.0	55	430	190	433	1.52
X6	1.0	70	300	210	364	1.94
X7	1.5	40	430	210	432	1.78

X8	1.5	55	300	230	367	2.30
X9	1.5	70	365	190	335	1.40

表 A.4 矩陣實驗硬度測量值

實驗 編號	硬度 測量 值 (Kgf / mm ²)										平 均
X1	2663	2450	2670	2483	2570	2799	2760	2692	2634	2745	2647
X2	2363	2297	2503	2339	2375	2345	2470	2516	2536	2571	2431
X3	2196	2470	2550	2722	2229	2557	2375	2470	2142	2503	2421
X4	3059	2752	2605	2963	2737	3032	2855	3050	2904	3170	2913
X5	2722	2707	2526	2470	2700	2577	2530	2598	2315	2714	2586
X6	2692	2613	2887	2791	2904	2855	3041	2980	2536	3095	2839
X7	2280	2641	3208	2799	3032	2921	3189	3247	3357	3132	2980
X8	3041	2855	2946	3068	2980	2963	2954	2904	3132	2839	2968
X9	2571	2422	2533	2476	2413	2237	2326	2703	2703	2523	2491

表 A.4 為矩陣實驗氮化鈦覆膜硬度值測量結果，為降低試片局部區域的差異，採取十點量測之平均作為硬度品質特性的指標。而矩陣實驗中氮化鈦覆膜硬度值、厚度與沈積速率(膜厚除以鍍膜時間:20min.)等資料，則列於表 A.5 內。

對於實驗編號 X1 的試片：

$$\eta_1 = -10 \log \left\{ \frac{1}{10} \left[\left(\frac{1}{2663} \right)^2 + \left(\frac{1}{2450} \right)^2 \left(\frac{1}{2670} \right)^2 + \Lambda + \left(\frac{1}{2475} \right)^2 \right] \right\} = 68.43 \text{ (dB)}$$

$$\eta'_1 = -10 \log \left[\left(\frac{1}{1.1} \right)^2 \right] = 0.83 \text{ (dB)}$$

其餘編號之試片也以同樣方式計算，結果列於表 A.6。

表 A.5 矩陣實驗 TiN 硬度值、厚度與沈積速率資料

實驗編號	硬度值 (kgf/mm ²)	膜厚 (μm)	沈積速率 (nm/sec)
X1	2647	1.32	1.10
X2	2431	1.65	1.38
X3	2421	2.29	1.91
X4	2913	1.55	1.29
X5	2586	2.14	1.78
X6	2839	2.27	1.89
X7	2980	2.52	2.10
X8	2968	2.51	2.09
X9	2491	1.65	1.38

表 A.6 矩陣實驗 TiN 覆膜硬度值與沈積速率之信號雜訊比(S/N)

實驗編號	硬度值 η (dB)	沈積速率 η (dB)
X1	68.43	0.83
X2	67.70	2.80

X3	67.61	5.62
X4	69.24	2.21
X5	68.22	5.01
X6	69.01	5.53
X7	69.32	6.44
X8	69.44	6.40
X9	67.88	2.80
平均值	68.54	4.18

依據 表 A.6 的信號雜訊比進行因子效果之雜訊分析，結果列於表 A.7 與表 A.8。簡單說明其作法如下：

1. 首先，依照矩陣實驗鑄著條件表 A.3 與信號雜訊比資料計算各因子水 準(參數設定值)的平均 η 值：

$$\begin{aligned} \text{氮氣分壓爲 0.5 mtorr 的平均 } \eta \text{ 值} &= m_{A1} = (68.43+67.70+67.61) / 3 \\ &= 67.91(\text{dB}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{氮氣分壓爲 1.0 mtorr 的平均 } \eta \text{ 值} &= m_{A2} = (69.24+68.22+69.01) / 3 \\ &= 68.82 (\text{dB}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{氮氣分壓爲 1.5 mtorr 的平均 } \eta \text{ 值} &= m_{A3} = (69.32+69.44+67.88) / 3 \\ &= 68.88 (\text{dB}) \end{aligned}$$

其餘之因子水準的平均 η 值算法與氮氣分壓相同，結果如表 A.7。

2. 自由度定義為有關的獨立參數之個數。除了少數特例，一般上因子的自由度等於水準數減 1。在本實驗中，各因子的自由度均為 2。

3. 平方和代表因子效果對於品質特性的訊號總強度，由因子 A 所造成的平方和計算如下：

$$\begin{aligned}\text{因子的平方和} &= 3(m_{A1} - m)^2 + 3(m_{A2} - m)^2 + 3(m_{A3} - m)^2 \\ &= 3(68.43 - 68.54)^2 + 3(67.70 - 68.54)^2 + 3(67.61 - 68.54)^2 \\ &= 1.77 \text{ (dB)}\end{aligned}$$

而 $m = 68.54$ 為硬度值信號雜訊比之平均值。

4. 雜訊分析表中，平方和較小的因子效果可估計為誤差項。F 值等於 (均方和/誤差均方和)，此代表因子效果與誤差雜訊之比；F 值愈大，該因子對於品質特性的影響愈大。當 F 值小於 1 時，代表該因子效果相對於誤差而言較小，而 F 值比 4 大時則表示此因子效果相當大。

表 A.7 矩陣實驗 TiN 覆膜硬度值變異數分析

因子	各因子水準之平均 η 值(dB)			自由度	平方和 (dB) ²	均方和 (平方和/ 自由度)	F 值 (均方和/誤 差均方和)
A:氮氣分壓 (PN ₂)	67.91	68.82	68.88	2	1.77	0.89	2.97
B:基板偏壓 (Vb)	69.00	68.45	68.17	2	1.07	0.54	1.8
C:基板初溫 (Ts)	68.96	68.27	68.38	2	0.82	0.41	1.37
D:鍍膜電流 (P)	68.18	68.68	68.76	2	(0.59)*	---	---
各因子平方和				8	4.25		
估計誤差				2	0.59	0.30	

註*：因子 D 之平方和用以估計誤差

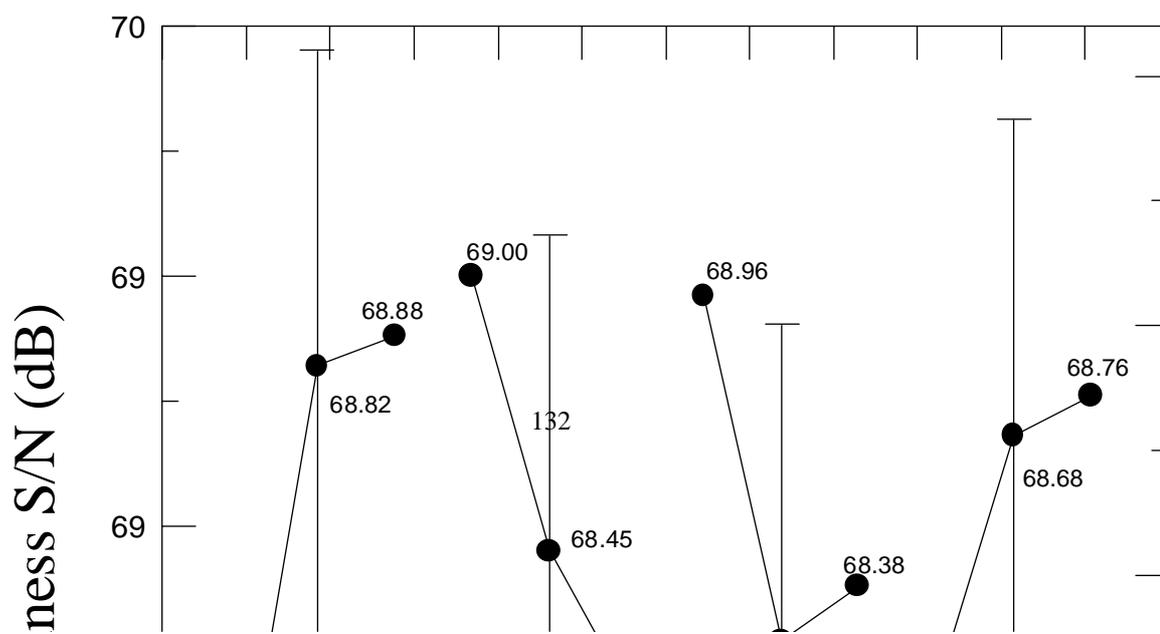
表 A.8 矩陣實驗 TiN 覆膜之沈積速率變異數分析

因子	各因子水準之平均 η 值(dB)			自由度	平方和 (dB) ²	均方和 (平方和/ 自由度)	F 值 (均方和/誤 差均方和)
A:氮氣分壓 (PN ₂)	3.08	4.25	5.21	2	(6.83)*	---	---
B:基板偏壓 (Vb)	3.16	3.74	4.65	2	(4.36)*	---	---
C:基板初溫 (Ts)	4.25	2.60	5.69	2	14.34	7.17	2.56

D:鍍膜電流 (P)	2.88	4.92	4.74	2	7.65	3.83	1.37
各因子平方和				8	33.18		
估計誤差				4	11.19	2.80	

註*：因子 A 與 B 之平方和用以估計誤差

本矩陣實驗兩項品質特性的雜訊分析以因子效果圖表示，如圖 A.2 與圖 A.3 所示；當品質特性之信號雜訊比(S/N ratio)愈高者，對於此一品質特性來說其品質愈佳，亦即氮化鈦覆膜之品質愈佳。圖中亦劃上兩個標準差的信賴界限，此信賴區間用以判斷因子效果改變相較於標準差的大小。依據因子效果的加法模式與表 A.7 的分析，以圖 A.2 為例，本實驗的每個因子效果之誤差變異為 $(0.30)/3=0.10 \text{ (dB)}^2$ ，因此兩個標準差的信賴界限為 $\pm 2 \sqrt{0.10} = \pm 0.63 \text{ (dB)}$ 。為避免圖中擁擠，僅將信賴界限標示於中間之因子水準上。



PN₂=0.5, 1.0, 1.5 mtorr

T_s=300, 365, 430 °C

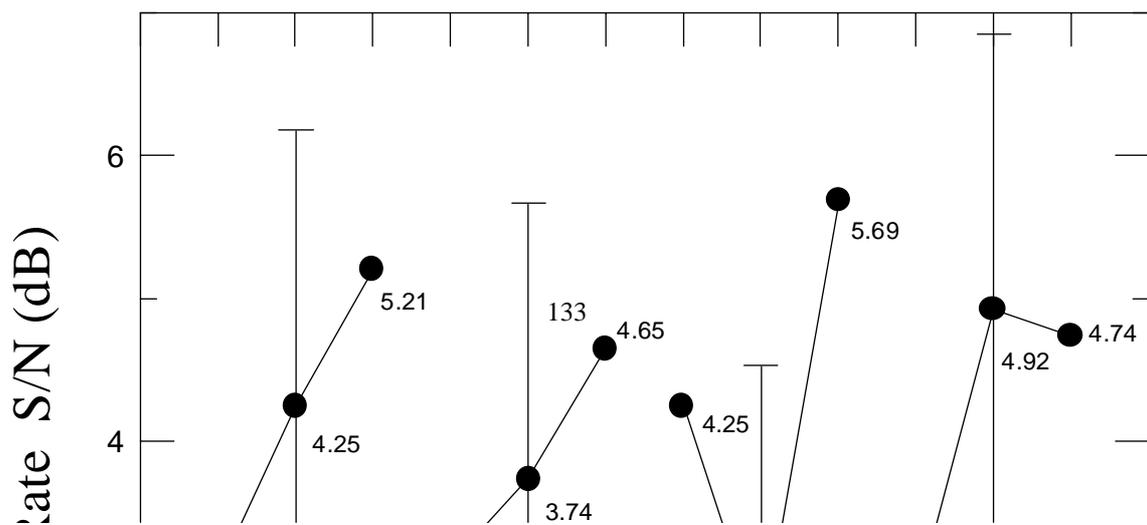
V_b=40, 55, 70 V

P=190, 210, 230

A

Experimental Factors

圖 A.2 矩陣實驗各因子硬度值之因子效果



$P_{N_2}=0.5, 1.0, 1.5 \text{ mtorr}$

$T_s=300, 365, 430^\circ\text{C}$

$V_b=40, 55, 70 \text{ V}$

$P=190, 210, 230 \text{ A}$

Experimental Factors

圖 A.3 矩陣實驗各因子對沉積速率之因子效果

4. 最適化條件與驗證實驗

(1) 最適化條件下之品質預測

因子效果的雜訊分析結果顯示，矩陣實驗之氮化鈦覆膜硬度值的最適化條件如下所示：

$$\text{氮氣分壓 (PN}_2\text{)} = 1.5 \text{ mtorr}$$

$$\text{基板偏壓 (Vb)} = 40 \text{ V}$$

$$\text{基板初溫 (Ts)} = 300^\circ\text{C}$$

$$\text{鍍膜電流 (P)} = 230 \text{ A}$$

根據田口方法，進行最適化條件下覆膜品質(硬度值)的預測，說明如下：

由表 A.7 中選取之最適化條件為 A3B1C1D3，其中因子 D 為誤差項，因此最適化條件預測之品質特性(S/N)為

$$\begin{aligned}\eta_{\text{opt}} &= m + (m_{A3}-m) + (m_{B1}-m) + (m_{C1}-m) \\ &= 68.54 + (68.88 - 68.54) + (69.00 - 68.54) + (68.96 - 68.54) = 69.76 \text{ (dB)}\end{aligned}$$

將此一信號雜訊比換算成硬度值

$$\because \eta = -10 \log \left(\frac{1}{y^2} \right)$$

$$\therefore y_{\text{opt}} = 10^{\left(\frac{\eta}{20}\right)} = 10^{\left(\frac{69.76}{20}\right)} = 3076 \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

爲了評估預測值與實際量測值之間的差距，可利用誤差變異數估算合理的誤差範圍。誤差的來源有兩獨立部分，一是在預測 η_{opt} 時，由 m 、

m_{A3} 、 m_{B1} 與 m_{C1} 所造成的，由 σ_o^2 表示之；另一部分則是重複實驗的誤差項，以 σ_r^2 代表。因此預測值的誤差變異數， σ_{pred}^2 ，可計算得知。

$$\sigma_{pred}^2 = \sigma_o^2 + \sigma_r^2 = \left(\frac{1}{no}\right)\sigma_e^2 + \left(\frac{1}{nr}\right)\sigma_e^2$$

$$\begin{aligned} \text{其中 } \frac{1}{no} &= \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{nA3} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{nB1} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{nC1} - \frac{1}{n} \right] \\ &= \frac{1}{9} + \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{9} \right] + \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{9} \right] + \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{9} \right] = \frac{7}{9} \end{aligned}$$

($n=9$ 爲矩陣實驗列數， n_{A3} 、 n_{B1} 、 n_{C1} 分別爲因子水準 A3、B1、C1 的實驗重複次數。)

$n_r = 2 =$ 驗證實驗的重複次數。

$\sigma_e^2 = 0.30 \text{ (dB)}^2 =$ 估計誤差的均方和(表 A.7)。

$$\therefore \sigma_{pred}^2 = \left[\frac{7}{9} + \frac{1}{2} \right] \times 0.30 = 0.38 \text{ (dB)}^2$$

$$\sigma_{pred} = 0.62 \text{ (dB)}$$

因爲兩個標準插的信賴界限爲 $\pm 2\sigma_{pred} = 1.24 \text{ (dB)}$ ，故最適化條件之信號雜訊比的合理範圍落在 $\eta_{opt} = 69.76 \pm 1.24 = 68.52 \sim 71.00 \text{ (dB)}$ 。換算成硬度值爲

$$Y_{opt} = 10^{\left(\frac{68.52}{20}\right)} - 10^{\left(\frac{71}{20}\right)} = 2667 \sim 3548 \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

此外，根據最適化條件對沈積速率做相同的品質預測，其結果為

沈積速率預測值：1.74 nm/sec

合理誤差範圍：1.43~2.12 nm/sec

(2) 驗證實驗

本實驗對於最適化條件進行兩次驗證實驗，其量測結果如下：

實驗 編號	硬度值 (kgf/mm ²)	膜厚 (μm)	沈積速率 (nm/sec)
X11	3136	2.06	1.72
X12	3117	2.13	1.78

由以上資料得知，不論硬度值抑是沈積速率皆在預測之範圍內，顯示以硬度值作為品質特性來進行田口實驗是合適的。

5. 矩陣實驗結果討論

由矩陣實驗的因子效果圖(圖 A.2)來看，最影響硬度值的參數為氮氣分壓(PN₂)與基板偏壓(V_b)，當基板偏壓愈低時，硬度值愈高；而氮

氣分壓大至某一程度後，硬度值的增加趨於平緩，此與本鍍膜機過去的研究結果一致。另外兩個參數對於硬度值的影響並不顯著，但其趨勢與以往所作研究略為不同。其中，鍍膜電流的升高對硬度值稍有助益，而對沈積速率卻有決定性的影響(圖 A.3)。由於氮氣分壓、基板偏壓與鍍膜溫度等製程參數影響薄膜形成時之結構與成分，進而造成其性質上的差異，想要探討硬度值的影響因素，除了製程參數的設計之外，必需由覆膜的成份、結構、晶體方向與晶粒大小等方面著手。

從圖 A.3 可得知，本次矩陣實驗的沈積速率受製程參數的影響不顯著。一般而言，沈積速率主要受到基板偏壓與鍍膜電流的影響。偏壓愈高，則覆膜粒子受到電場的吸引愈強，縮短了吸附上基板的時間，所以沈積速率愈快。鍍膜電流如果過低，鈦金屬被蒸發與游離的程度不彰；鍍膜電流愈大，提供鈦金屬游離的能量愈大，因此沈積速率也愈快。至於氮氣分壓的增加，使電漿環境中各類粒子與基板的碰撞機率上升；而基板溫度愈高，加速了氮原子與鈦原子在基板上的反應，兩者皆促使薄膜的生長。