

## 陰極電弧沈積氮化鋁鈦 / 氮化鉻奈米多層薄膜之開發與應用

汪大永 張銀祐 洪志穎

明道管理學院材料暨系統工程研究所

彰化縣埤頭鄉文化路 369 號

### 摘要

物理氣相沉積技術所製備之硬質薄膜在近十年來已經快速發展成爲國內表面工程之主流，商業化產品如氮化鈦 (TiN)、氮化鉻 (CrN) 及氮化鋁鈦 (TiAlN) 硬質薄膜已廣泛使用於機械加工業、半導體製程設備組件與汽車零件產業。奈米複合多層硬質鍍膜比起傳統硬質鍍膜由於具備良好之耐磨耗與高溫化學穩定性，成爲近年來學術研究與工業應用之熱門領域。在各種真空離子鍍膜技術中，陰極電弧沈積 (cathodic arc evaporation, CAE) 技術具有高離化率、沈積速度快、可使用合金靶材等優點，近年來國內在此技術上已開發出相關系統硬體與商業化鍍膜技術。本文中將介紹由本研究群開發之陰極電弧沈積系統製備具有奈米多層結構之氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜，探討其微結構、機械性質與工業應用。

**關鍵詞：**硬質鍍膜，物理氣相沉積，陰極電弧沈積

## Synthesis and Application of TiAlN/CrN Multilayered Coatings by a Cathodic Arc Deposition Process

DA-YUNG WANG, YIN-YU CHANG and CHI-YUNG HUNG

*Institute of Materials and System Engineering, MingDao University*

*369 Wen-Hua Rd., Peetow, Changhua, Taiwan*

### ABSTRACT

Nanostructured coatings have attracted considerable attention as wear-protective coatings due to their outstanding properties relative to single-phase materials. Their increased hardness makes them interesting candidate materials for applications under extreme conditions. In addition to high hardness and low friction coefficients, other aspects such as thermal stability, coating toughness, and interface toughness are decisive parameters of protective coatings. The design of nanostructured coatings mainly depends on the interface volume, crystallite size, single layer thickness, epitaxial stress and strain, etc., all of which depend significantly on materials selection, deposition techniques and process parameters. We have developed a deposition system and coating synthesis techniques in recent years. In this study, coating design methodology and synthesis of TiAlN/CrN multilayered coatings are described with emphasis on the cathodic arc evaporation deposition technique.

**Key Words:** hard coating, physical vapor deposition, cathodic arc evaporation

## 一、前言

以往所使用的鋼製模具及工具在使用壽命與加工精度上已不敷使用，具耐磨耗性的超硬合金、陶瓷等製品的需求急速增加，這些超硬材料雖然具有相當優越的耐磨耗性、抗腐蝕及耐熱性，但本質上都相當脆，在需要韌性的使用場合非常不適合。此時刀工具或模具表面如果有高效能的陶瓷鍍膜，必能降低修整模具及更換刀具的時間與成本浪費。

陶瓷薄膜如氮化鈦 (TiN)、碳氮化鈦 (TiCN) [4]、氮化鉻 (CrN) [15]、類鑽碳膜 (diamond like carbon, DLC) [14]、氮化鋁鈦 (TiAlN) [10,16] 等等，具有功能性的陶瓷薄膜可以增加工件表面的耐磨耗性、耐熱性、高硬度、耐蝕性、低摩擦係數、耐高溫氧化等特性，有利於延長機械組件、刀具及模具的使用壽命、有效降低成本、提升加工品質和增進製造效率。在台灣地區典型之應用例為各式機械加工用刀具（例如高速鋼及碳化物材質之銑刀、鑽頭與車刀）、切斷或成形模具（例如螺絲十字沖模、IC 封裝模具與粉末冶金成形模具）之表面改質硬膜，而且此類硬質薄膜的應用正快速拓展至民生器具與光電產業零組件。但由於單一鍍膜的功能性受限於材料特性，具有的功能特性不同，加上材料科學的蓬勃發展，難加工材料越來越多，使得單層鍍膜在應用上已有不敷使用之趨勢。

為了突破目前難題許多研究者著手研究多元合金、多相及多層系統，將幾個具有優異性質的材料結合產生新的鍍膜，不僅僅保有原來鍍膜的特性更能夠突破單一鍍膜的功能，可以結合個別鍍膜的優點，提昇機械性能表現 [3]。多層薄膜能滿足多種性能要求，這是因為其具有以下優點：

1. 可獲得各種不同材料單層特性的綜合性能。
2. 多層薄膜中多個平行於基材表面的界面，使得差排移動困難，有效地抑制裂紋的產生和擴展，提高鍍層的硬度和韌性。
3. 可獲得高緻密度的厚鍍層 ( $> 10\mu\text{m}$ )，滿足切削刀具、磨粒磨損和沖蝕磨損等的使用要求。
4. 多層膜具有“應力阻擋”作用，可降低表面與次表面的最大應力，從而具有較高的承載能力。

奈米級多層膜是由兩種或兩種以上的材料，以奈米級厚度交互成長而成的多層膜，多層膜除了可以結合個別鍍膜的優點，透過適當的設計可以獲得高硬度、附著良好、抗腐蝕、韌性佳及高抗氧化性、低摩擦係數的性質。自 90 年代以來

人們更加注重多層膜技術的發展，TiN/WN [9]，TiN/AlN [9,12]，TiAlN/CrN [7,13]，TiAlN/VN [19]，TiN/CrN [10] 等鍍膜在工業上的應用已行之有年，多層膜材料廣泛使用於機械製造、汽車工業、模具工業、航太應用等領域。

一般製備硬質薄膜採用物理氣相沈積 (physical vapor deposition, PVD) 技術，最常使用之方法為陰極電弧沈積 (cathodic arc evaporation, CAE)、電子束離子蒸鍍 (electron beam ion plating) 和非平衡磁控濺鍍 (unbalanced magnetron sputtering) 等三種技術與設備 [8,17]，其中陰極電弧沈積具有高離化率、沈積速度快、可使用合金靶材等優點。在量產奈米複合結構  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  硬質鍍膜時，可採用  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}$  合金靶材及使用單純之反應氣體 (氮氣)，沈積具有不同鈦鋁含量之  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  硬質鍍膜。一般市面上所量產製備之  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  鍍膜為了具有良好之附著力其含鋁量約 25at%~50at% 之 TiAlN，但是隨著鍍膜硬度之提高，所製備之鍍膜的內應力及楊氏係數也提高，此時具有高硬度之單一鍍層 TiAlN 無法承受高負荷以致於應用性降低，故需利用適當之硬體結構 (包括靶材種類、陰極靶材電源及磁場控制、偏壓電源控制)、鍍膜設計 (包括漸進中介層、複合多層) 及電腦製程控制以達到具有高硬度、高附著力、抗高溫氧化且緻密之複合結構  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  硬質鍍膜。

TiAlN/CrN 奈米多層膜在硬度、切削性能、使用壽命、摩擦係數、附著性上等皆比 TiAlN 單層膜，有更佳的機械性質表現，不同的週期厚度，及鉻的含量對 TiAlN/CrN 奈米多層膜的微組織結構對機械性質有很大的影響 [6,18]，本研究即是以陰極電弧法製備 TiAlN/CrN 奈米多層膜，探討 TiAlN/CrN 奈米多層膜在不同週期厚度下的機械性質的變化，進而改進薄膜性質，以期使本研究之 TiAlN/CrN 奈米多層膜能發揮最大效能，在工業上的應用，更能而耐磨耗，保護基材以延長工具、刀具或機械零件使用壽命。

## 二、TiAlN/CrN 鍍膜製程與合成機構

陰極電弧沉積技術乃是利用陰、陽電極接觸產生電弧，一般是利用引弧棒 (trigger) 與靶材 (target) 來做觸發動作，使鍍材以快速蒸發方式曳出，將靶材蒸汽粒子從陰極靶表面釋放發射，電弧點產生金屬原子、金屬離子、電子、微粒子，且金屬離子形成離子雲，高能量離子與通入之氣體 (氮氣) 反應結合，而在基板表面沉積薄膜的一種技術。本文以陰極電弧沈積技術製備具工業應用之多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻

(TiAlN/CrN) 薄膜，製備多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜時，採用適當交錯配置之鈦鋁合金靶與鉻靶，製程中使用高純度氮氣作為沈積硬質薄膜之反應氣體，工件置於可控制旋轉之座台上，於工件基材處施以負偏壓得以沈積氮化鉻 (CrN)、氮化鋁鈦 (TiAlN) 與多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 等硬質薄膜，如圖 1 所示。若欲獲知在多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 硬質薄膜製程中所產生物種種類，可利用光激發光譜儀 (optical emission spectrometer, OES) 即時偵測製程中所激發產生光譜訊號，藉以判斷製程中之電漿反應。圖 2 所示為多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 等硬質薄膜製程中於鈦鋁合金靶前所測得知光激發光譜訊號，由圖中可知此製程中利用陰極電弧於氮氣反應氣體環境中產生之物種在鈦鋁合金靶前測得包括鈦原子與鈦離子、鋁原子、氮原子及氮離子 ( $N_2^+$ ,  $N_2^{2+}$ )，另外在鉻靶前激發亦測得鉻原子、鉻離子、氮原子及氮離子 ( $N_2^+$ ,  $N_2^{2+}$ ) [1,2,5]。藉此可判斷經由陰極電弧所產生之金屬與氮氣進行激發 (excitation)、離子化 (ionization) 與價電子交換碰撞 (charge transfer collisions) 產生金屬原子、金屬離子與大量之氮離子，於製程中可依據所產生物種光譜強度調整反應氣體流量與金屬弧源電流以控制所製備薄膜之成分，同時藉由工件載台之旋轉控制沈積具有多層結構之氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 硬質薄膜。

### 三、TiAlN/CrN 鍍膜結構分析

奈米多層膜是由兩種或以上奈米級厚度交替成長，其生長的成份及週期厚度可控制的多層膜結構，由於多層膜優良的機械性質，成為近年薄膜研究的重點之一。在設備上的選

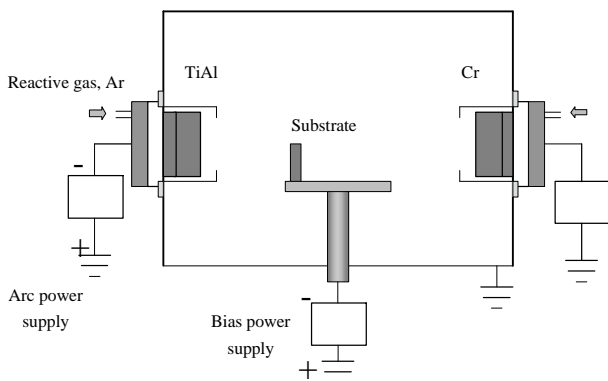


圖 1. 陰極電弧沈積氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 多層薄膜機構示意圖

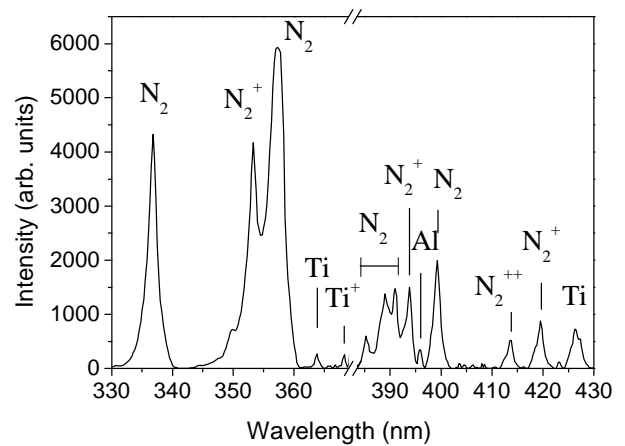


圖 2. 陰極電弧沈積氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 硬質薄膜製程中於鈦鋁合金靶前所測得知光激發光譜訊號

用上從早期磁控濺射技術到 ABS 濺鍍技術，及目前在工業界最受矚目的陰極電弧沉積技術。圖 3 所示為多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜斷面的場發射掃描式電子顯微鏡背向散射電子影像 (BEI) 圖，由此鍍膜斷面背散射電子影像 (BEI) 可獲得鍍膜斷面組織之成分對比，可鑑定此多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜，圖中白色區域為氮化鉻層，而深色區域為氮化鋁鈦層，此多層結構鍍膜之周期厚度 (periodic thickness) 為約 20nm，此周期厚度主要可藉由工件載台旋轉與靶電流大小來調控。具有高離化率之陰極電弧沉積技術，在沉積過程中利用偏壓控制，可以得到緻密性鍍層，因能量增加表面擴散與晶界遷移率提高，使得薄膜較為細緻，隨著溫度增加薄膜結構而成束狀—錐狀—柱狀

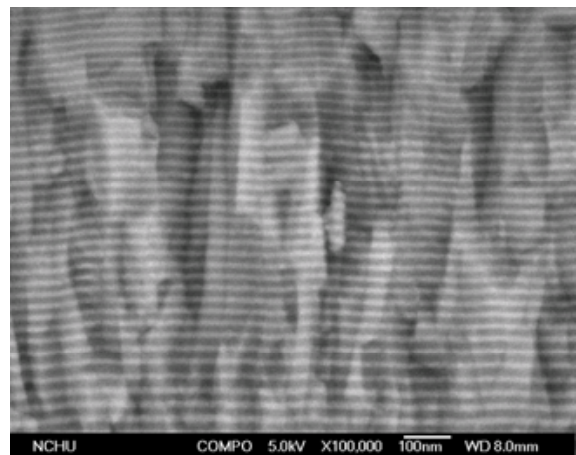


圖 3. 氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 奈米多層薄膜的掃描電子顯微鏡背向散射電子影像 (BEI) 圖

等軸形態變化。結果顯示此薄膜呈現緻密的柱狀晶結構，薄膜表面無任何大的裂縫 (crack)、針孔 (pinhole)，在硬度的增加和耐磨性的改進都有很好的效果。

奈米多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜之鍍膜結構成長傾向可藉由穿透式電子顯微鏡影像及選區繞射分析而得，圖 4 由選區繞射圖可知鍍層有立方晶 TiAlN(111)、(200)、(1011) 及立方晶氮化鉻 (200) 的結晶方向，同時並無造成硬度較低之 hcp 相產生。另外由低角 X 光繞射分析得知，利用交錯配置之鈦鋁合金靶與鉻靶所合成之氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜其結構優選方位為 (111) 繞射面，顯示藉由不同合金組成會改變鍍膜結構優選取向 (preferred orientation)。同時藉由 Bragg's 定律可計算出薄膜之晶格常數，經由真空鍍膜技術所製備之硬質鍍膜各繞射面之晶格常數通常並不一致，與氮化鉻 (CrN) 與氮化鋁鈦 (TiAlN) 薄膜比較，氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜在 (111) 與 (220) 具有最大之晶格常數，反映出氮化鋁鈦 (TiAlN) / 氮化鉻 (CrN) 複合薄膜造成晶格常數增大，同時晶格常數差異也顯示此氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 多層薄膜之殘留壓應力較個別之氮化鉻 (CrN) 與氮化鋁鈦 (TiAlN) 薄膜為大。所以除了由離子轟擊能量 (亦即偏壓大小) 外，利用硬質鍍膜合金成分的調整會影響鍍膜結構與殘留應力大小。

#### 四、TiAlN/CrN 鍍膜機械性質分析

圖 5 是 TiAlN/CrN 多層膜硬度分佈圖，所有多層膜微硬度皆高於單一鍍層的氮化鋁鈦 ( $Hv_{25g}3100$ )，在 TiAlN/CrN 多層膜周期厚度為 3nm 時個別單層之厚度約只有 1.5nm，晶

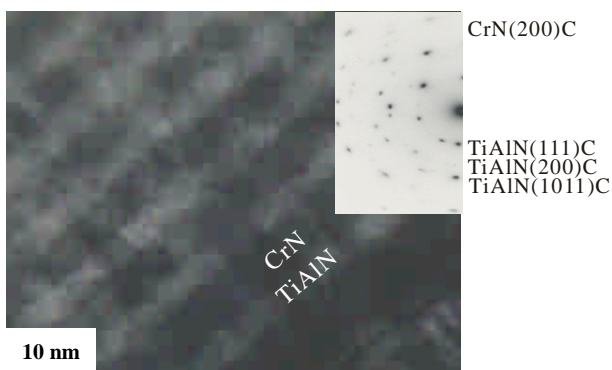


圖 4. 氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 奈米多層薄膜之穿透式電子顯微鏡影像

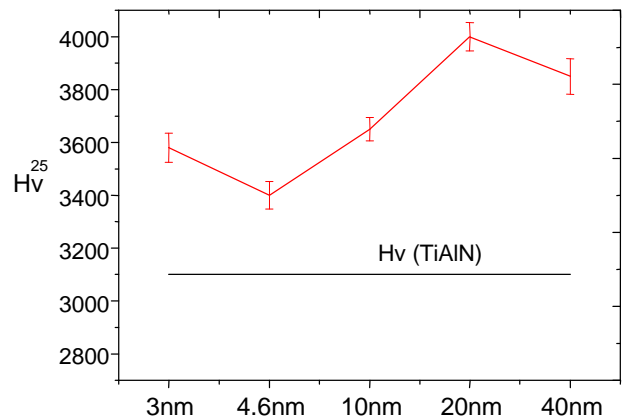


圖 5. TiAlN/CrN 奈米多層薄膜與 TiAlN 薄膜微硬度比較圖

體常數很接近，晶格排列較為整齊緻密，有形成超晶格薄膜的可能。在周期厚度為 6nm 時硬度下降，這是因為在多層膜中，氮化鋁鈦成份佔有比較多的成份，含有較多的 hcp 相造成硬度表現不佳，隨著週期厚度的增加，薄膜硬度有慢慢上升的趨勢，最高硬度出現在周期厚度 20nm 上有  $Hv_{25g}3900$ 。當周期厚度增加到 40nm 時，在多層膜中氮化鋁鈦和氮化鉻單層厚度變成以氮化鉻為主，氮化鋁鈦為輔，因此在周期厚度 40nm 時硬度開始有下降的趨勢。

工業應用硬質鍍膜在耐磨耗場合使用時，除了追求硬度及韌性要求外，最重要需考量硬質鍍膜與工件之間的附著力，於是附著力評估成為工業應用硬質鍍膜重要評估指標。一般評估工業硬質鍍膜附著力採用洛氏壓痕測試 (indentation test) 指標與刮痕試驗 (scratch test)，洛氏壓痕測試標準通常採用德國 VDI 3198 準則，此準則建議被鍍工件硬度大於 HRc54，此法以洛氏硬度試驗機之鑽石圓錐施加 1471N 荷重，做垂直運動壓裂薄膜，基材無法提供鍍膜足夠支撐荷重能力，使得鍍膜凹陷，鍍層周圍承受一由中心壓痕中心向外發射狀之壓應力，而引發周圍產生破裂。檢視壓痕邊緣薄膜破裂型式，藉以判定薄膜與基材間附著性之好壞，若出現大塊剝落情形，則為較差之附著性。採用陰極電弧沈積技術由於具有高離化率與採用金屬離子高能量轟擊能量，於沈積硬質鍍膜時具有較佳之鍍膜附著力。如圖 6 所示為多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜在高速鋼工件上之洛氏壓痕形貌，顯示此鍍膜在高速鋼工件上具有 HF1 等級之高附著力。若以刮痕試驗評估比較氮化鉻 (CrN)、氮化鋁鈦 (TiAlN) 與奈米多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜之鍍膜在高速鋼上之附著力，結果顯示

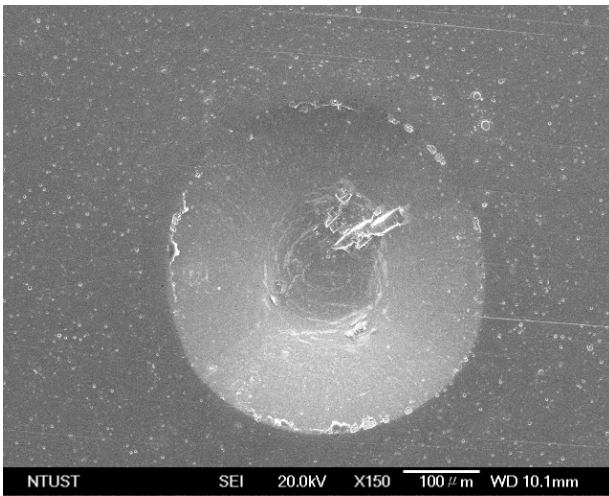


圖 6. TiAlN/CrN 奈米多層薄膜在高速鋼基材之洛氏壓痕掃描式電子顯微鏡影像

在同一製程條件下氮化鉻之  $L_c1$  為 45N，氮化鋁鈦之  $L_c1$  為 35N，而多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜  $L_c1$  為 50N，顯示此多層氮化鋁鈦 / 氮化鉻 (TiAlN/CrN) 薄膜具有最佳之附著力。多層膜層與層間的厚度只有數個 nm 厚，故鍍膜中存在有許多層的界面，可釋放出一些內部應力，以阻擋裂紋的產生，故外加負荷致使裂縫生成時，裂縫在界面上即阻止，從而具有較高的負載能力，換言之多層膜比單層膜更具有韌性。

## 五、結論

1. 本研究利用具有高離化率的陰極電弧沉積技術製備 TiAlN/CrN 奈米結構多層膜，在製程上採取控制基板轉速與基材偏壓，製備出不同週期厚度的 TiAlN/CrN 多層膜，在週期厚度 20nm 時有最高硬度、最佳附著性及耐磨耗性能表現。
2. 氮化鉻能有效抑制多層膜中 hcp 相的產生，形成 fcc 結構，在週期厚度 20nm 時，氮化鋁鈦晶粒尚未成長至穩定的 hcp 相，來不及調降整體自由能時，屬 fcc 相的氮化鉻已開始沉積上來，薄膜晶體結構呈現 fcc 相，有助於 TiAlN/CrN 多層硬度的提升。
3. 奈米多層膜結構提供給薄膜更大的負荷承載力，加上硬度高使得薄膜在壓痕、刮痕及磨耗測試中能承受較大的荷重，抵抗較大的摩擦剪應力。
4. 利用真空離子鍍膜方式所製備之硬質鍍膜技術日新月

異，氮化鉻與氮化鋁鈦薄膜在工業界已成爲普遍應用之鍍膜，TiAlN/CrN 奈米結構多層膜其未來應用場合正逐漸擴展至高溫 (600°C ~1000°C) 成形應用，例如鋁合金壓鑄、溫鍛及玻璃成形應用。

## 參考文獻

1. Boxman, R. L., D. M. Sanders, P. J. Martin and J. M. Lafferty (1995) *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, 1st Ed. 367-551. Noyes publications, New Jersey, NJ.
2. Bujak, J., J. Walkowicz and J. Kusiński (2004) Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 150-157.
3. Bull, S. J. and A. M. Jones (1996) Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*, 78, 173-184.
4. Bull, S. J., D. G. Bhat and M. H. Staia (2003) Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 1: coating architecture and hardness modeling. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 499-506.
5. Chang, Y. Y., D. Y. Wang and C. Y. Hung (2005) Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process. *Surface and Coatings Technology*, article in press.
6. Harris, S. G., E. D. Doyle, A. C. Vlasveld, J. Audy and D. Quick (2003) A study of the wear mechanisms of  $Ti_{1-x}Al_xN$  and  $Ti_{1-x-y}Al_xCr_yN$  coated high-speed steel twist drills under dry machining conditions. *Wear*, 254, 723-734.
7. Lewis, D. B., I. Wadsworth, W.-D. Münz, R. Kuzel, Jr. and V. Valvoda (1999) Structure and stress of TiAlN/CrN superlattice coatings as a function of CrN layer thickness. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 284-291.
8. Münz, W.-D., L. A. Donohue and P. Eh. Hovsepian (2000) Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN-based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition. *Surface and Coatings Technology*, 125, 269-277.
9. Münz, W.-D., T. Hurkmans, T. Trinh, D. B. Lewis and J. S. Brooks (1995) Multilayered titanium tungsten nitride coatings with a superlattice structure grown by unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*,

- 76-77, 159-166
10. Nordin, M., M. Larsson and S. Hogmark (1999) Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*, 232, 221-225.
  11. Paldey, S. and S. C. Deevi (2003) Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. *Materials Science and Engineering*, A342, 58-79.
  12. Setoyama, M., A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa and T. Nomura (1996) Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice. *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 225-230.
  13. Wadsworth, I., I. J. Smith, L. A. Donohue and W.-D. Munz (1997) Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 315-321.
  14. Wang, D. Y., C. L. Chang and W. Y. Ho (1999) Characterization of hydrogen-free diamond-like carbon films deposited by pulsed plasma technology. *Thin Solid Films*, 355-356, 246-251.
  15. Wang, D.-Y. and K.-W. Weng (2001) Deposition of CrN coatings by current-modulating cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 137, 31-37.
  16. Wang, D.-Y., Y.-W. Li and W.-Y. Ho (1999) Deposition of high quality (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process. *Surface and Coatings Technology*, 114, 109-113.
  17. Weber, F.-R., F. Fontaine, M. Scheib and W. Bock (2004) Cathodic arc evaporation of (Ti,Al)N coatings and (Ti,Al)N/TiN multilayer-coatings— correlation between lifetime of coated cutting tools, structural and mechanical film properties. *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 227-232.
  18. Yamamoto, K., T. Sato, K. Takahara and K. Hanaguri (2003) Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode. *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 620-626.
  19. Zhou, Z., W. M. Rainforth, B. Rother, A. P. Ehasarian, P. Eh. Hovsepian and W.-D. Münz (2004) Elemental distributions and substrate rotation in industrial TiAlN/VN superlattice hard PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, 183, 275-282.

收件：94.08.12 修正：94.08.12 接受：94.08.17