

# 奈米硬質薄膜之發展、製備及檢測技術

## Technology Development, Processing and Characterization Methodology in Nano Scale Hard Coatings

杜正恭、詹佑晨

Jenq-Gong Duh, Yu-Chen Chan

材料工程係可將新穎技術與功能引入製程及產品的重點科技，尤其透過所謂的表面改質技術，表面科學和功能性界面更可展現材料的特殊性質。本文對目前奈米硬質薄膜領域內最有潛力的奈米複合薄膜及奈米硬質薄膜與其相關製程技術做重點式的介紹。為了因應未來硬質薄膜走向以及兼顧硬度與韌性並重的趨勢，對相關的檢測技術亦做了一扼要性的討論。如能更精確地控制薄膜的製程，發揮其本質特性，奈米硬質薄膜趨向多功能性鍍膜的願景將指日可待。

Materials engineering is regarded as a key technology to integrate novel functionality into products and processes. Especially, surface science and functional interfaces via the so-called surface modification exhibit specific material characteristics. In this paper, popular nanocomposite and nanomultilayer hard coatings and their deposition methods will be focused. To aim at the target that sufficient hardness and toughness should simultaneously be present in coatings, appropriate testing methodology will also be introduced. It is believed that by precisely controlling the intrinsic properties, coating with specially desired functionality can be pursued in the near future.

### 一、前言

表面改質技術係近年來科技發展的重點之一，隨著表面工程的進展，拓展了許多工業及學術研究方面的價值。表面改質技術中，鍍膜工程乃最為舉足輕重的技術，其目的在於改善物件表面性質、提供機件所需之特性及延長使用壽命等。為了因應加工材料所面臨越來越嚴苛的加工環境及工件對應之

各種不同材料系統，同時降低成本與提升產率，奈米尺度的硬質薄膜便帶來了新的契機，表 1 列出了硬質薄膜之主要應用領域<sup>(1)</sup>。

以往在奈米硬質薄膜的研究及應用中，多以過渡金屬之氮化物及碳化物為首選，值得注意的是，現今硬質薄膜不再是以超高硬度作為唯一取向，而是考量到不同應用需求，往多功能的面向發展，如提高壓縮強度與韌性、增進磨耗抵抗性、降低摩擦

表 1. 硬質薄膜之主要運用領域<sup>(1)</sup>。

產業類別	應用項目
機械工業	軸承、齒輪、磁鼓、引擎、汽車、飛機及生產設備等機械零組件
工具用途	車刀、耗棄式刀具、螺絲攻、鑽頭、銑刀、滾齒刀、銼刀、絞刀、砂輪磨料
模具工業	下料用模具、沖壓深抽用模具、冷作鍛造用模具、螺絲轉造模、電動機轉子用模具、衝切用衝頭、塑膠用模具
光學工業	雷射光學、建築用玻璃、汽車後照鏡、反射及抗反射用鍍膜、吸光鍍膜、太陽能吸收板、眼鏡鏡片、X 光用鏡
裝飾用途	雷射光學、建築用玻璃、汽車後照鏡、反射及抗反射用鍍膜、吸光鍍膜、太陽能吸收板、眼鏡鏡片、X 光用鏡
電子及光電工業	固態電子元件、太陽能電池、電絕緣體、導電鍍膜、擴散阻障層、平面顯示器
其他	生醫、航太、精密機械

係數、強化耐腐蝕性質及提升氧化溫度等。本文將針對奈米硬質薄膜之製備與幾項常見的機械性質檢測技術做一扼要的介紹。

## 二、奈米硬質薄膜種類

奈米硬質薄膜的演進由二元系統如 TiN、CrN 及三元系統 TiCN、TiAlN 等做為開端，因應不同的應用層面而添加各種不同功能性元素。近年來，新興的奈米複合薄膜 (nanocomposite thin film) 及奈米多層薄膜 (nano scale multilayer thin film) 亦漸漸開始受到矚目。

圖 1. 柱狀晶之 CrAlN 與奈米複合材 CrAlSiN 之 TEM 橫截面結構。(a) CrAlN (箭頭所示代表薄膜成長方向)，(b) CrAlSiN，(c) 放大倍率觀察下之 CrAlSiN<sup>(2)</sup>。

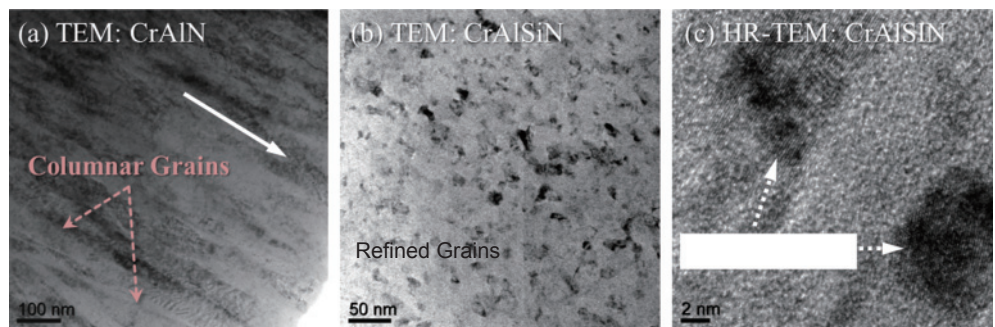


圖 1 為 TEM 下 CrAlSiN 奈米複合薄膜之影像<sup>(2)</sup>，由 TEM 微結構分析中發現 Si 元素的添加有促進薄膜非晶化的效果，藉由非晶態 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的生成可有效地將薄膜的柱狀晶 (圖 1(a)) 轉變為緊密的等軸晶結構 (圖 1(b))。而在更大倍率下觀察，更可發現非晶態有效地將晶粒包覆住並使其更為細緻，如圖 1(c) 所示，此奈米複合材結構具有超過 30 GPa 的高硬度。

另一方面，兩種或多種材料交互沉積而形成奈米多層薄膜，圖 2 為氮化鎢／氮化鋁之奈米多層薄膜示意圖<sup>(3)</sup>，藉由材料系統的選擇及週期控制滿足欲達到之材料特性。

此兩種鍍膜之強化原理皆為利用特殊之界面性質以提升薄膜強度，成功地將表面硬膜技術帶往另一個層次。

## 三、奈米硬質薄膜製備方式

硬質薄膜的製備方式主要分為物理氣相沉積 (PVD) 和化學氣相沉積 (CVD) 兩大類，PVD 以製程環保、低基板溫度及材料選擇種類多等優勢，在硬膜鍍製上較為人所廣泛使用。PVD 鍍膜有三種基本型式，即真空蒸鍍 (vacuum evaporation)、離子鍍 (ion plating) 及濺鍍 (sputtering deposition)。三種沉積過程的原則大致相同，包含三個主要步驟：(1) 鍍膜材料透過各種不同的方法，由固態或液態激發。(2) 鍍膜材料激發而成的氣態原子、分子或離子抵達基板表面。(3) 材料於基座表面沉積而逐漸形成薄膜。近年來，雖然各種嶄新的技術不斷湧現，但仍舊以電弧離子鍍和磁控濺鍍為當今主流的硬質鍍膜技術。

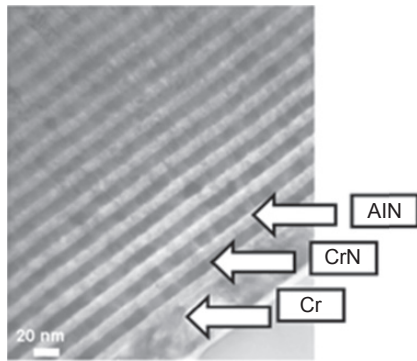


圖 2. CrN/AlN 奈米多層薄膜之橫截面 TEM 結構<sup>(3)</sup>。

電弧離子鍍以靶材高離化率、高發射離子能量、鍍膜與基材間附著性佳與鍍膜沉積速度快等優點，於硬膜相關市場上佔了極大份量。儀器雛型和工作原理早在 1970 年代初期即已提出，短短數年間就廣泛地運用於二元硬質膜之製備。其原理乃是運用電弧放電電漿，將原料進行蒸發與離子化，藉由基材通以負偏壓吸引離子加速撞擊並還原沉積於基材表面形成鍍膜<sup>(4)</sup>。

而磁控濺鍍之應用自 1966 年貝爾實驗室開始，至今幾乎不同種類之薄膜均可沉積在任何材質之基材上。其基本原理係以磁場束縛靶材表面自由電子運動的軌跡，提高自由電子與工作氣體（通常為氬氣）碰撞而離子化的機率，接著經由異常輝光放電現象形成高密度電漿，在靶材表面形成負電位電漿鞘（cathode sheath）。其中正離子（通常為  $Ar^+$ ）被此負電位加速，轟擊靶材表面原子引發能量轉換，被濺射出來的原子能量約為 1–10 eV，可在試片基材表面沉積。自由電子因受電磁場束縛，只

有在其能量將要耗盡時，才抵達試片基材，因此磁控濺鍍具有高能量及低製程溫度兩大特性<sup>(5)</sup>。

奈米複合薄膜常以磁控濺鍍（magnetron sputtering）、陰極電漿電弧法（cathodic arc plasma deposition）、離子束披覆（ion plating）與電漿 CVD 等方法製造，利用多種材料共鍍的方式，以較低的離子撞擊能量，材料之間會相互抑制其成核、結晶與成長，成為晶質或非晶質狀態，且晶粒或顆粒之尺寸能被縮小到數十至數個奈米的等級。在 PVD 製程中，若能適當調整製程參數並添加適當元素，可使不同原子間產生亞穩相分解（spinodal decomposition），進而產生相分離的情形，如圖 1(c) 所示。

奈米多層薄膜是可利用各種 PVD、CVD、電鍍法或化學法在材料表面披覆數層至數百層不同材質的薄膜，而單層薄膜厚度為數奈米至上百奈米，多層奈米薄膜的總厚度可達到數百奈米至數微米的等級。因多層奈米薄膜的晶界總面積非常大，造成晶粒細化強化的效果非常優異，因此製備出之薄膜材料的強度極高、耐磨耗性極佳<sup>(7)</sup>。

#### 四、奈米硬質薄膜本質機械性質檢測技術

甫沉積的硬膜特性通常與後續的各項機械行為緊密相關，綜觀當今硬膜發展趨勢，全世界的研究團隊莫不汲汲營營於開發硬度與韌性兼備之薄膜材料<sup>(8,9)</sup>。本文即針對此兩種本質材料特性之檢測方式做一概略性的介紹。

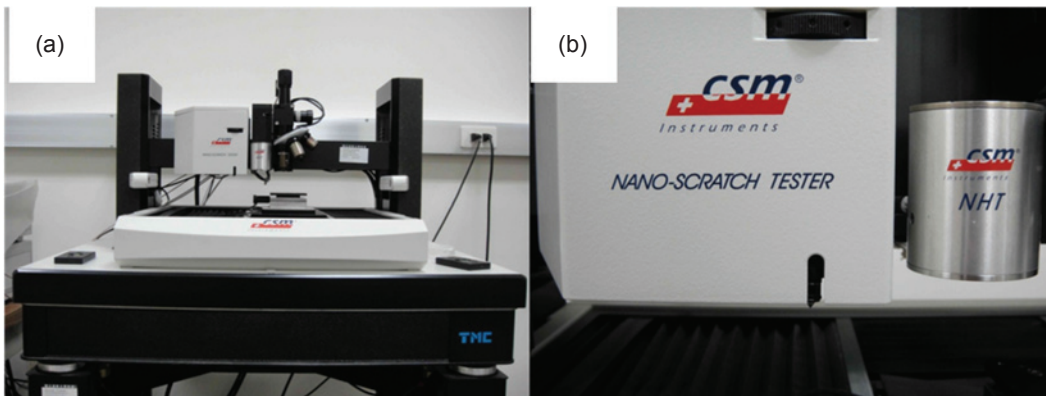


圖 3. (a) 典型奈米壓痕／刮痕儀之外觀結構，(b) 奈米刮痕器（nano-scratch tester）及奈米壓痕器（NHT）之示意圖。



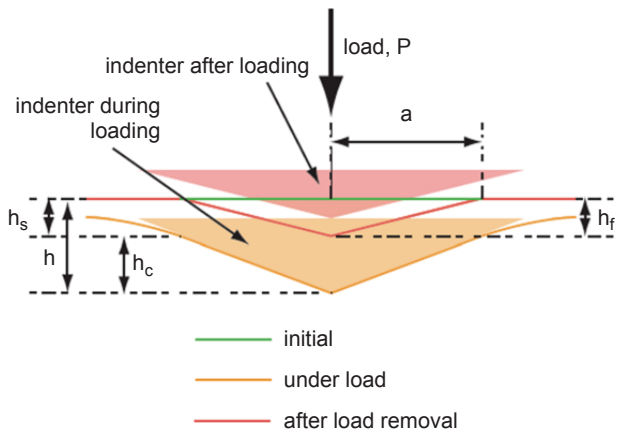


圖 4. 在壓痕試驗過程中，接觸面與壓痕深度示意圖。

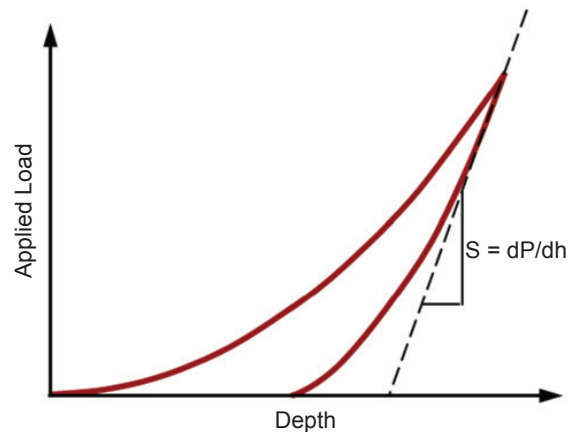


圖 5. 荷重—位移關係與卸載的初始釋放曲線斜率  $S$  示意圖。

## 1. 奈米壓痕量測技術

奈米壓痕量測技術乃是目前量測材料在奈米尺度下微觀的塑性及彈性行為最普遍的工具，圖 3(a) 為奈米壓痕儀之外觀結構，圖 3(b) 右側則為典型的奈米壓痕器 (NHT)。藉由底下的氣動平衡載台，奈米壓痕儀能有效克服外在環境對壓痕過程之干擾，並精確地偵測紀錄壓痕過程中的力量和位移，目前已有廠商宣稱能達到小至  $0.01 \mu\text{N}$  力道的解析程度。奈米壓痕儀使用極小的荷重及極尖銳的針，選擇極微區的範圍，並藉由連續的負載及卸載的過程，得到硬度 ( $H$ ) 及楊氏係數值 ( $E$ )，而硬度與楊氏係數的比值 ( $H/E$  ratio) 如今被認為與硬膜之耐久性成正比關係<sup>(10)</sup>，且可用於預測彈性應變破壞 (elastic strain to failure)、對塑性變形的臨界降伏力 (critical yield pressure for plastic deformation) 及破斷韌性 (fracture toughness)。故如何準確地得到  $H$  及  $E$  值便顯得至關重要。

### (1) 基本原理

傳統的壓痕測試係待針尖完全離開材料表面後，對殘留在材料表面的凹痕進行材料接觸面積量測，然而接觸面積大小通常於微米以下，不易以光學影像直接量測。近年來，由於力度控制和精密位移漸趨精確，促使壓痕試驗進入奈米尺度。奈米壓痕技術改採直接量測凹痕深度，再以已知的針尖幾何形狀計算出針尖與材料的接觸面積。微／奈米壓痕測試一般亦稱為深度感測壓痕測試 (depth

sensing indentation)，藉由偵測連續的力及位移曲線，即可決定硬度及楊氏係數值。如圖 4 所示，在連續的負載及卸載的過程中，最大深度  $h_{\text{max}}$  為：

$$h_{\text{max}} = h_c + h_s \quad (1)$$

其中， $h_c$  為壓頭與試片接觸時的垂直深度，亦稱為接觸深度； $h_s$  則為在接觸周圍表面的位移。在卸載過程中，荷重拉回造成材料彈性回復，故殘留壓痕的最後深度則為  $h_f$ 。

於最大荷重時，卸載的初始釋放曲線斜率  $S$  為 (如圖 5 所示)：

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2)$$

其中， $E_r$  為折合彈性模數 (reduced modulus)， $A$  為壓頭與試片的接觸面積。又折合彈性模數與待測試片和壓頭間楊氏係數及波松比 (Poisson's ratio) 關係為：

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right) + \left( \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (3)$$

其中， $E_s$ 、 $\nu_s$  為待測試片的楊氏係數及波松比；而  $E_i$ 、 $\nu_i$  為壓頭的楊氏係數及波松比。另外， $A$  與  $h_c$

之關係可以下列的函數表示：

$$A = F(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + C_4 h_c^{\frac{1}{8}} + C_5 h_c^{\frac{1}{16}} + \dots \quad (4)$$

對一般常見的三角錐 Berkovitch 壓頭而言，形狀常數  $\varepsilon$  為 0.75。故：

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (5)$$

由公式 (1) 及公式 (5) 可得：

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (6)$$

公式 (6) 即目前於奈米壓痕最為人熟知的 Oliver 與 Pharr 分析方式<sup>(11)</sup>。將公式 (6) 所得之  $h_c$  代入公式 (4) 做多項式的曲線回歸 (curve fitting)，即可得  $A$  與  $h_c$  之關係。對 Berkovich 壓頭而言， $A$  約等於  $24.5 h_c^2$ 。又由公式 (2) 可知：

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi S}}{2\sqrt{A}} \quad (7)$$

因此，樣品之楊氏係數  $E_s$  可由公式 (3) 及公式 (7) 得知。而樣品之硬度值  $H$  亦可以由公式 (8) 得知。

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (8)$$

## (2) 影響因素

由於奈米壓痕量測乃針對極小尺度做測量，故在量測同時亦伴隨著諸多限制，最主要為黏著效應 (adhesion effect)、壓痕尺寸效應 (indentation size effect)、粗糙度 (roughness) 限制及基板效應 (substrate effect)。

某些材料會在測試的過程中與奈米壓痕針尖黏著，此時必須在初始測試時進行負載震盪作為校正，以消除材料黏滯性所帶來的影響，在量測結束後則通常需在銅片上加載以清除黏附物。

諸多奈米壓痕量測結果中可發現，當施加荷重小時，所得之硬度值較大，稱為壓痕尺寸效應。這

些現象通常為接觸面積的不穩定性或是由表面氧化層生成所致。

樣品的粗糙度對硬度值及楊氏係數的表現亦有極大的影響，在奈米壓痕量測中，粗糙度通常需小於壓痕深度的 20%。

量測中，最為人熟知的限制莫過於基板效應，一般的經驗是壓痕深度不得超過整體膜厚的十分之一。軟膜硬基板與硬膜軟基板考量到的面向亦不盡相同，當薄膜較基板為軟時，塑性變形的區域被侷限在薄膜內部，薄膜機械性質受到基板之影響較小。但當薄膜較基板為硬時，塑性變形的區域較容易擴及基板，故薄膜硬度受基板影響較大。

## (3) 奈米壓痕量測於奈米硬質薄膜上之應用

奈米壓痕提供極精確的測量結果，使不同製程、結構及成分薄膜於材料本質機械性質有一可信賴的依據。此外，亦可延伸至不同硬膜上的應用層面。如可藉由奈米壓痕以評估與比較氧化過後不同週期堆疊的奈米多層材料衰退率，如圖 6 所示<sup>(3)</sup>，其中衰退率為甫沉積薄膜硬度和氧化過後薄膜硬度之差值與甫沉積薄膜硬度之比率。可得知藉由適當地控制多層薄膜周期，可得出一抗氧化性質極佳之鍍層。

近來，臨場 (*in situ*) 奈米壓痕觀測技術亦日益精進，可結合 SEM 或 TEM 技術，為材料於負載

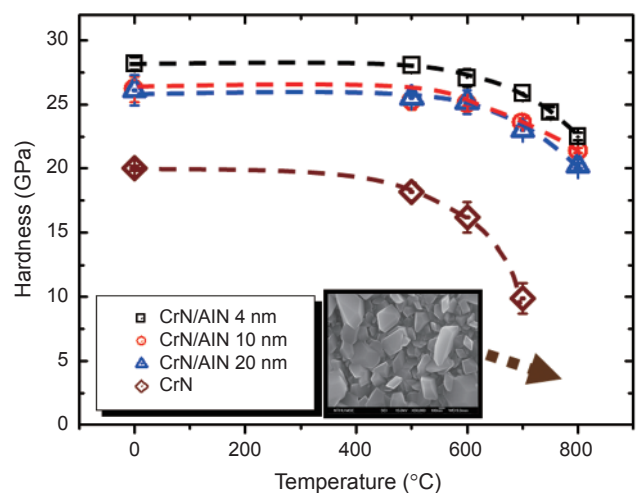


圖 6. 氧化過後，不同週期堆疊的奈米多層材料衰退率比較<sup>(3)</sup>。

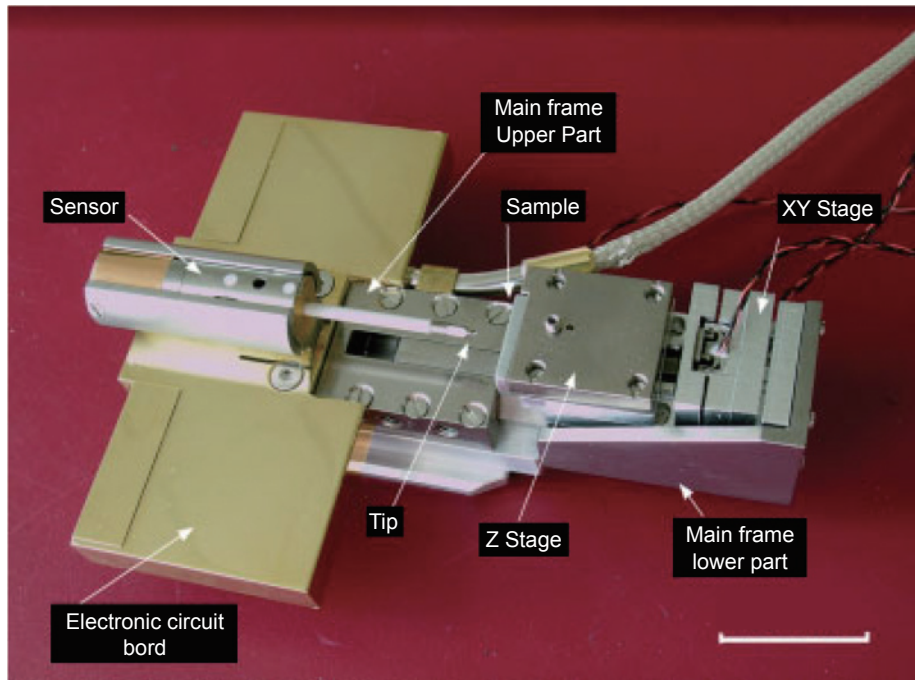


圖 7. 臨場 SEM 之壓痕裝置示意圖<sup>(11)</sup>。

位移曲線 (load-displacement curve) 上之不連續行為提供了更直觀的證據<sup>(12)</sup>。圖 7 所示為臨場 SEM 之壓痕裝置示意圖<sup>(13)</sup>，上半部 (main frame upper part) 為壓痕器，可透過電路控制偵測器 (electronic circuit controlling sensor) 將負載位移轉換器 (transducer) 之訊號放大，而下半部 (main frame lower part) 為試片放置處。利用此種裝置可精確地剖析薄膜表面遭受破壞的情形，材料於奈米壓痕下常見的擠出 (pile-up) 與陷入 (sink in) 現象亦可清楚地被觀察。

圖 8 所示為於 TEM 臨場觀測單層膜 TiN 與奈米多層膜 TiN/CrN 之奈米壓痕表現<sup>(14)</sup>。於圖 8(b) 可見於單層膜上產生之裂痕沿柱狀晶界延伸，表示此結構無法有效阻擋塑性變形的產生，進而造成圖 8(c) 上薄膜與基板間之梯階現象。相較而言，奈米多層膜提供了極佳的抗破裂能力，圖 8(e) 可見裂縫於薄膜周期間之不連續延伸，證明了界面的堆疊可有效地將應力消散。

## 2. 薄膜韌性量測技術

韌性 (toughness) 的定義為材料直至破裂時所能吸收到能量的能力，故韌性同時包含了產生裂痕與使此裂痕成長直至破斷的能量。而破斷韌性

(fracture toughness) 則被定義為材料抵抗一早已形成之裂痕成長的能力。對於塊材及部分的厚膜而言，破裂韌性可依據 ASTM 規範而極易量測。然而對於薄膜來說，由於受到厚度的限制，韌性的量測仍有其難度<sup>(15)</sup>。時至今日，量測薄膜韌性的方式係百家爭鳴，且尚未有統一標準的規範。一般用以量測薄膜韌性的技術可分為應力途徑 (stress approach) 及能量途徑 (energy approach)，應力途徑主要調查裂痕尖端的應力狀態，而能量途徑則強調系統在破裂前後的能量狀態。兩方技術亦各有其支持者，應力途徑量測較為統一且便捷，不似能量途徑般莫衷一是。以下整理並比較了一些常用於硬膜的量測技術。

### (1) 曲折測試 (Bending)

對於數十至數百微米的厚膜而言，量測破斷韌性的方式與塊材類似：首先營造出一微小裂痕 (pre-crack)，施加應力使裂痕延伸，接著再量測其產生斷裂的臨界應力。然而對於薄膜而言要產生此微小裂痕殊為不易，Janger 等人<sup>(16)</sup> 使用一聰明的設計去產生此微小裂痕。如圖 9 所示，首先在鋼基板上製造出一凹口 (notch)，而在尾端的部分鑽一小孔 (hole)，爾後對鋼基板進行疲勞測試，使裂



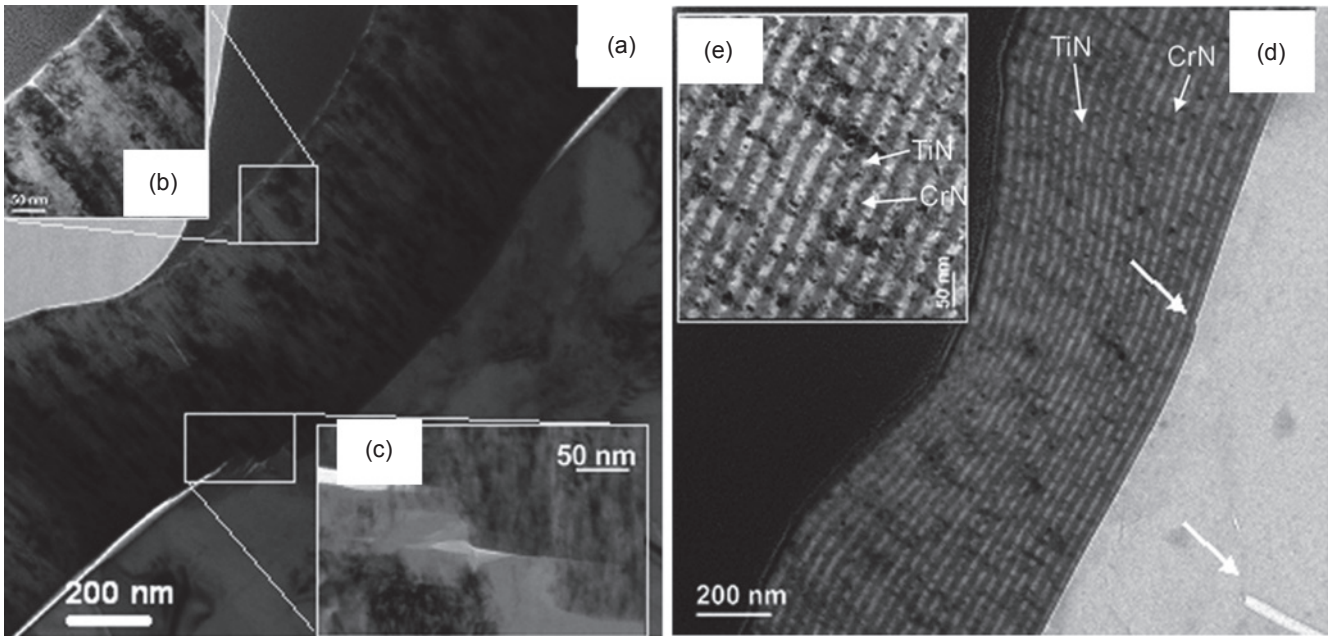


圖 8. 於 TEM 臨場觀測單層膜 TiN 與奈米多層膜 TiN/CrN 之奈米壓痕表現<sup>(12)</sup>。

痕從凹口處延伸至小孔而停止。接著在基板的側邊 (side face) 進行鍍膜，對完成的薄膜及其後破裂的薄膜連續進行兩次的四點曲折測試，兩者之間受力的差距  $F$  即反映了裂縫傳播所需要的力。四點彎曲試驗乃基於破壞力學理論基礎，故在均質材料內部傳播裂縫的能量釋放率 (critical energy release rate,  $G_c$ ) 為：

$$G_c = -\frac{dU_e}{dA} = -\frac{\frac{1}{2} F^2 \cdot dC}{2h \cdot da} \quad (9)$$

其中， $U_e$  為彈性能， $A$  為裂縫面積， $h$  為薄膜厚度， $dC/da$  則為薄膜柔度 (compliance,  $C$ ) 變化與裂縫長度 ( $a$ ) 變化的關係。故破斷韌性  $K_c$  可由  $G_c$  推導：

$$K_c = \sqrt{EG_c} \quad (10)$$

實際對硬膜材料 TiN、TiCN 及 TiAlN 進行量測，破斷韌性分別為 8.7、7.9 及 3.8 MPa·m<sup>1/2</sup>。但需注意此種量測方法會因製程及基板是否產生塑性變形而有些微差異。

## (2) 刮痕測試 (Scratching)

刮痕測試係評估薄膜與其基板附著性的最簡單方法之一，圖 10 為基本的刮痕測試模組示意圖，而刮痕器之外觀可見圖 3(b) 所示。藉由線性地逐漸增加施加於鑽石刮頭上的力道，在薄膜刮道周圍產生剪切力，當薄膜和基板的機械性質不同時，在一臨界負載 (critical load) 將造成其界面剪切應力之不連續而產生黏附破壞。一般對硬膜而言，在最終的黏附破壞前會有微裂縫 (microcracks) 的產生，第一道裂痕產生時所對應的負載稱之為較

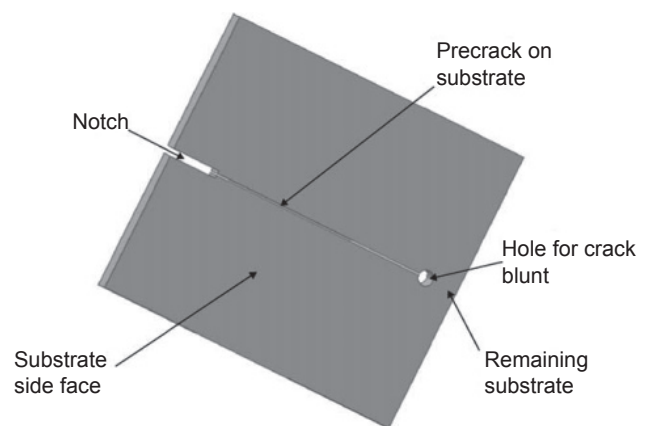


圖 9. 藉四點曲折測試量測硬膜韌性之示意圖。

低臨界負載 (lower critical load,  $L_{c1}$ )；而膜完全剝散所對應的負載稱之為較高臨界負載 (higher critical load,  $L_{c2}$ )，如圖 11 所示<sup>(17)</sup>。亦有人稱  $L_{c1}$  為抗斷裂能力 (cracking resistance) 及刮痕韌性 (scratch toughness)，以磁控濺鍍製備之硬膜材料 TiAlN 即被認為擁有極佳的刮痕韌性，通常可達 70 N 以上，比較上，TiN ( $L_{c1} = 30-40$  N) 及 AlN ( $L_{c1} = 20$  N) 的刮痕韌性則較差<sup>(18)</sup>。

然而，臨界負載不等同於刮痕韌性，對於  $L_{c1}$  更適合稱之為抗裂化性 (crack initiation resistance)，較高的  $L_{c1}$  即代表在薄膜中較不易生成

裂縫，但裂縫的生成並不表示破裂的產生。Zhang 等人認為薄膜韌性應正比於較低臨界負載及高低臨界負載的差值，並將此定義為抗刮道裂痕擴散能力 (scratch crack propagation resistance,  $CPR_s$ )<sup>(17)</sup>：

$$CPR_s = L_{c1} (L_{c2} - L_{c1}) \quad (11)$$

$CPR_s$  雖不等同韌性，但仍可做為一快速的定性方式以判斷薄膜韌性。

刮痕測試與一般常用的磨耗測試除了取得量化的結果外，後續亦常用於檢測硬膜特性。圖 12 為

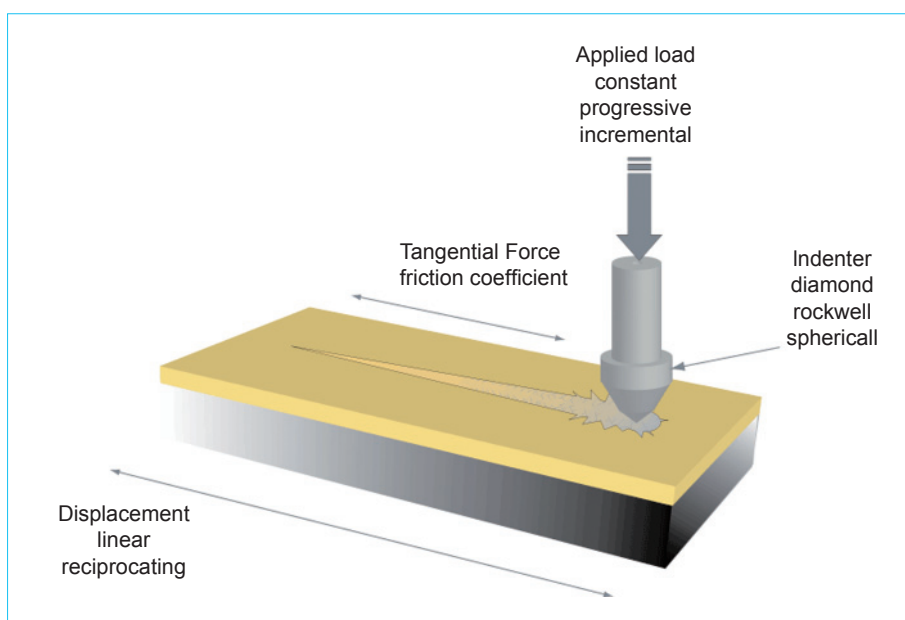


圖 10. 刮痕測試模組示意圖。

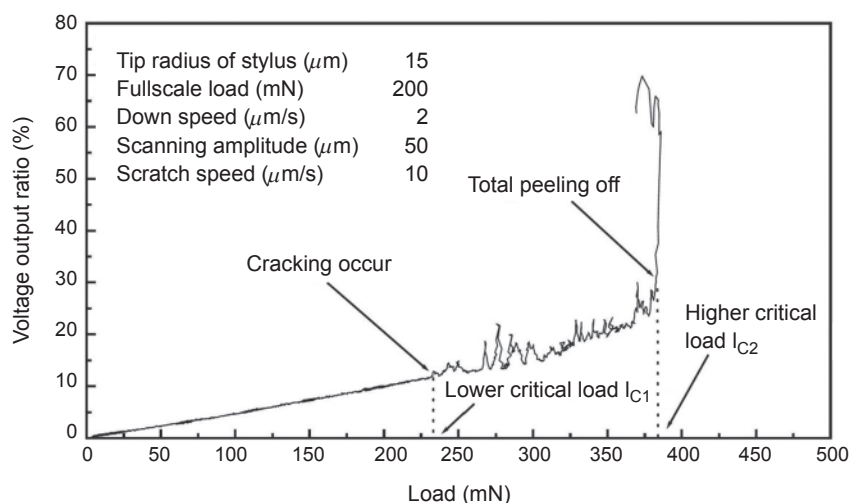


圖 11. 典型的刮痕測試圖形<sup>(15)</sup>。



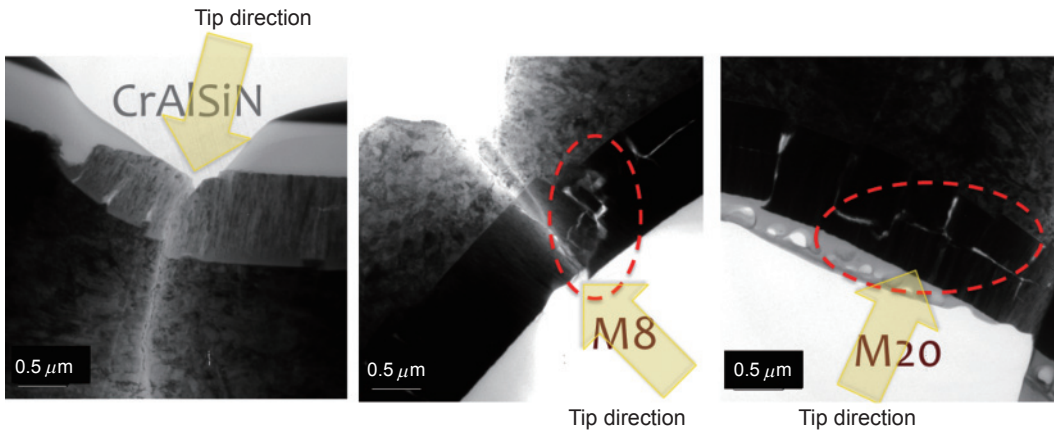


圖 12. 單層 CrAlSiN 與多層膜於刮痕測試過後之 TEM 截面圖形<sup>(9)</sup>。

單層 CrAlSiN 與多層 CrAlSiN/W<sub>2</sub>N 於刮痕測試後之 TEM 截面圖形<sup>(19)</sup>。M8 代表多層膜以 4 奈米之 CrAlSiN/4 奈米 W<sub>2</sub>N 周期堆疊，M20 則為 10 奈米

CrAlSiN/10 奈米 W<sub>2</sub>N。可發現由多層薄膜引起的韌化行為有助於使裂縫轉折，而非單層膜之沿晶破裂。

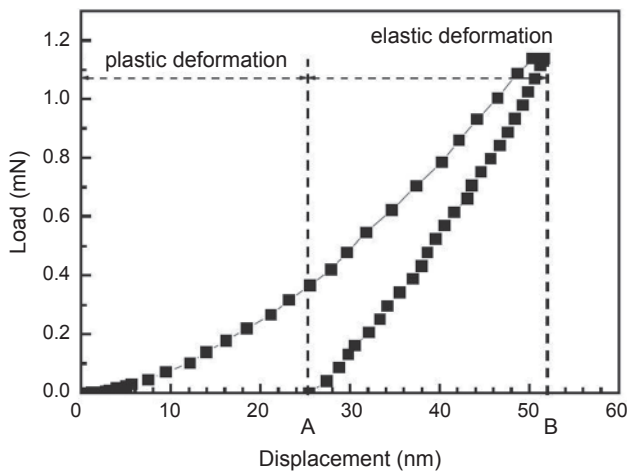


圖 13. 由壓痕測試所得之負載位移曲線<sup>(18)</sup>。

### (3) 壓痕測試 (Indentation)

壓痕測試是最為廣泛使用於評斷薄膜韌性之技術。塑性變形導致材料之應力釋放，故塑性應變佔整體應變的比率即可概略且迅速地瞭解材料的韌性。如圖 13 所示，可塑性 (plasticity) 可被定義為負載位移曲線中塑性位移與整體位移的比率<sup>(20)</sup>：

$$\text{Plasticity} = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = \frac{OA}{OB} \quad (12)$$

其中， $\varepsilon_p$  為塑性變形，而  $\varepsilon$  則為整體變形。一硬度超過 60 GPa 的 DLC 類鑽膜僅有約 10% 之可塑性<sup>(21)</sup>；硬度為 32 GPa 奈米晶 TiC 及非晶碳組成之奈米複合薄膜之可塑性約為 40%<sup>(22)</sup>；而一硬度約 30 GPa 之無氫類鑽碳膜有高達 50% 至 60% 之可塑性<sup>(23)</sup>；31 GPa 硬度之 TiAlN 之可塑性則約為 32%<sup>(18)</sup>。

然而可塑性終究不代表破斷韌性，故許多研究團隊嘗試使用更簡單的方式以評估韌性。在壓痕測試中，當應力施加至一臨界值時，材料通常會產生裂縫，如圖 14 所示，破斷韌性  $K_{IC}$  與放射狀的裂縫長度  $c$  有關<sup>(24)</sup>：

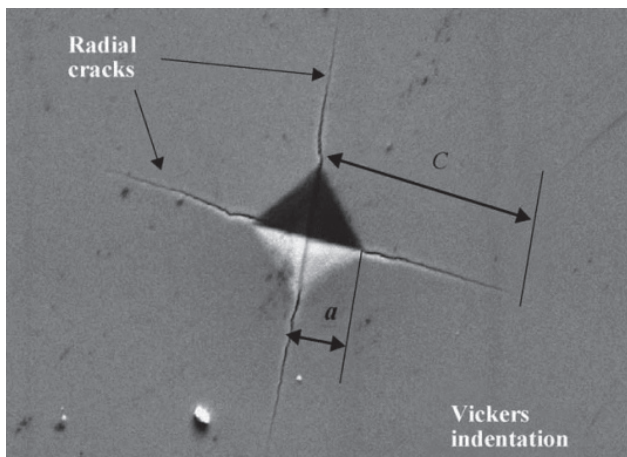


圖 14. SEM 對 Vickers 壓痕之殘留裂縫觀察<sup>(22)</sup>。

$$K_{IC} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{c^2} \right) \quad (13)$$

其中， $P$  為施加荷重， $E$  及  $H$  為薄膜之楊氏係數和硬度， $\delta$  為與針頭形狀有關之常數，對於 Vickers 鑽石三角錐壓頭而言為  $0.016^{(25)}$ ，對於立方角壓頭 (cube corner indenter) 則為  $0.0319^{(26)}$ 。此方程式能作用的前提是  $c$  需大於等於  $2a$ ， $a$  為壓痕對角線之一半， $c$  與  $a$  可由 SEM 來決定，此種方式需精準地量測出裂痕長度，故尖銳的針尖較佔有優勢。上述方法看來相當直接且簡單，因此被廣泛地使用。

## 五、結語

奈米硬質薄膜歷經數十年的演進，因應現今科技的不斷進步，亦從傳統的框架中跳脫，往多功能性發展。本文介紹了當前的硬質薄膜研發現況及有潛力之薄膜系統，並對材料的本質機械行為及對應之檢測方式做一扼要的論述，未來硬質薄膜無疑地是往硬度與韌性兼具的目標邁進，而這也需相關產業及各研究團隊的大力配合，並能意識到功能性薄膜的概念，將硬質薄膜帶往更好的方向。

## 參考文獻

1. 蕭國益, 翁明壽, 工業材料雜誌, **143**, 74 (1998).
2. H. W. Chen, Y. C. Chan, J. W. Lee, and J. G. Duh, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 1189 (2010).
3. S. K. Tien and J. G. Duh, *Thin Solid Films*, **494**, 173 (2006).
4. D. L. Smith, *Thin-film Deposition Principles & Practice*, McGraw-Hill, 387 (1995).
5. 艾啟峰, 工業材料雜誌, **182**, 101 (2002).
6. S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, and J. Prochazka, *Thin Solid Films*, **476**, 1 (2005).
7. H. Holleck and V. Schier, *Surf. Coat. Technol.*, **76**, 328 (1995).
8. S. Veprek, S. G. Prilliman, and S. M. Clark, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 1175 (2010).
9. S. Veprek, and M.G.J. Veprek-Heijman, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 5063 (2008).
10. A. Leyland and A. Matthews, *Wear*, **246**, 1 (2000).
11. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **19**, 3 (2004).
12. J. Nowak, K. Rzepiejewska-Malyska, R. Major, O. Warren, and J. Michler, *Mater. Today*, **12**, 44 (2010).
13. R. Ghisleni, K. Rzepiejewska-Malyska, L. Philippe, P. Schwaller, and J. Michler, *Microsc. Res. Tech.*, **72**, 242 (2009).

14. K. Rzepiejewska-Malyska, M. Parlinska-Wojtan, and K. Wasmer, *Micron*, **40**, 22 (2009).
15. D. K. Leung, M. Y. He, and A. G. Evans, *J. Mater. Res.*, **10**, 1693 (1995).
16. G. Jaeger, I. Endler, M. Heilmaier, K. Bartsch, and A. Leonhardt, *Thin Solid Films*, **377**, 382 (2000).
17. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 74 (2005).
18. P. W. Shum, K. Y. Li, Z. F. Zhou, and Y. G. Shen, *Surf. Coat. Technol.*, **185**, 245 (2004).
19. Y. Z. Tsai and J. G. Duh, *Thin Solid Films*, **518**, 7523 (2010).
20. Yu. V. Milman, B. A. Galanov, and S. I. Chugunova, *Acta Metall. Mater.*, **V41 (9)**, 2523 (1993).
21. A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 199 (1996).
22. A. A. Voevodin, S. V. Prasad, and J. S. Zabinski, *J. Appl. Phys.*, **82 (2)**, 855 (1997).
23. S. Zhang, X. L. Bui, and Y. Q. Fu, *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 137 (2003).
24. B. R. Lawn, A. G. Evans, and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 574 (1980).
25. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533 (1981).
26. A. A. Volinsky, J. B. Vella, and W. W. Gerberich, *Thin Solid Films*, **429**, 201 (2003).



杜正恭先生為美國普度大學材料工程博士，現任國立清華大學材料科學工程系特聘教授。

Jenq-Gong Duh received his Ph.D. in material engineering from Purdue University, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



詹佑晨先生現為國立清華大學材料工程研究所博士班學生。

Yu Chen Chan is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing-Hua University.