

電漿化學氣相沈積矽化物於氮化鈦 被覆鋼材之耐蝕性

何主亮*·洪敏雄* 著

Corrosion Resistance of The Titanium Nitride Coated Steel by Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Compound Layer as a Top Coat

J. L. He* and M. H. Hon*

摘 要

鑑於以電漿化學氣相沈積法可得非晶質、針孔少的透明薄膜，本研究乃利用此法分別以類氧化矽和類碳化矽為頂層以求改善被覆氮化鈦之鋼鐵基材的耐蝕性，並探討二者之影響因素及行為。腐蝕試驗的評估是在3.5%氯化鈉水溶液中進行交流阻抗測試，並輔以鹽霧試驗及耐候試驗以印證電化學試驗對於耐蝕性評估的準確性。

結果顯示，兩種頂層被覆皆可提昇試片之耐蝕性，其成長與腐蝕行為類似，皆為一電漿聚合反應，鍍層中的化學鍵結型式並非單一，且隨被覆參數改變而改變，這可歸因於自由基—分子反應和離子—分子反應競爭的結果。因此除了頂層的膜厚影響耐蝕性之外，以類氧化矽為頂層的決定性參數為 CO_2/SiH_4 流量比，以類碳化矽頂層的決定性參數為放電功率的大小。藉著被覆參數的調整使鍍層以自由基—分子反應進行成長形成的類高分子顆粒及較高的成長速率，可得較高的膜電阻，使低碳鋼試片之極化電阻從 $175\Omega \cdot \text{cm}^2$ 或僅被覆氮化鈦之數 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 提昇到數百 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，經由鹽霧試驗和耐候試可確認高膜電阻的試片耐蝕性較佳。

經過頂層被覆之試片，基本上可以滿足透明度的要求，並能保持氮化鈦鍍層之原色，在某些條件下肉眼視之，試片顏色較暗，並有干涉波紋，所幸做為頂層所需俱備的透明度之最佳範圍恰好落於耐蝕性之最佳範圍。

關鍵詞：氮化鈦被覆、頂層被覆、交流阻抗分析、耐蝕性

Abstract

An attempt of using plasma enhanced chemical vapor deposited SiO_2 or SiC as a top coat to improve the corrosion resistance of titanium nitride coated steel was made. Coating parameters were changed to reveal the influence on A.C. impedance behavior, salt spray corrosion resistance and atmospheric corrosion resistance.

Experimental results showed that both top coats promoted corrosion resistance of titanium nitride coated steel. Growth behavior of both top coats was similar to each other and was a plasma polymerization process that was dominated by the radical-molecule reaction and ion-mo-

*國立成功大學材料科學及工程研究所

lecule reaction depending on the coating parameters. CO_2/SiH_4 ratio was found to be the most influential parameter on the corrosion resistance of SiO_2 top coated specimens while it was R.F. power in the case of SiC top coated specimens. By optimizing coating parameters, e.g. SiO_2 deposition at a lower CO_2/SiH_4 ratio or SiC deposition at a moderate R.F. power, a nodule rich film with high film resistance and the subsequent higher corrosion resistance was obtained. Microstructure observation and chemical state analysis suggested that the nodules obtained via radicalmolecule reaction was responsible for the higher corrosion resistance.

Both top coated specimens remained basically gold yellow color with some exceptions, darker and appearing of interference strips, at extreme coating parameters.

一、前言

氮化鈦被覆技術目前已廣泛應用在裝飾、工具以及機械零件等之表面處理⁽¹⁾。氮化鈦為一高熔點、高硬度之陶瓷化合物，被覆在金屬表面可提高被鍍物表面之耐磨性，並使表面更美觀。由於氮化鈦的顏色為金黃色，被覆在手錶、水龍頭、餐貝或身上飾物可滿足使用者“多金”的夢想，並且表面硬度比電鍍黃金高出許多，不像電鍍黃金之工件使用久了容易“褪色”，又其被覆製程為一真空製程，沒有電鍍廢液的問題，因此逐漸受到表面處理工業的青睞。

目前被覆氮化鈦薄膜所使用的製程是以活化反應離子被覆技術 (Reactive ion plating) 為主

流，該技術是藉著外加電場在反應室中將反應氣體離子化，形成所謂“低溫電漿”或又稱“非平衡電漿”，使反應氣體沈積薄膜。由於沈積溫度通常低於 550°C ，反應條件遠離平衡狀態，因此所得氮化鈦鍍層皆形成眾所周知的柱狀組織，在柱狀晶的晶界處容易形成針孔，這些針孔就目前被覆的技術而言無法完全消除，故腐蝕氣氛容易沿針孔進入金屬基材，與基材發生腐蝕反應，因此，氮化鈦鍍層本身雖極耐磨，卻無法達到有效防蝕的目的。腐蝕反應開始時是以間隙腐蝕 (Crevice corrosion) 進行之，氮化鈦鍍層的腐蝕電位較鈍，與基材形成價凡尼電池 (Galvanic cell)，因此，稍後以價凡尼腐蝕進行之⁽²⁾，腐蝕反應的模型見圖 1⁽³⁾，以鋼材為例，陰極為氮

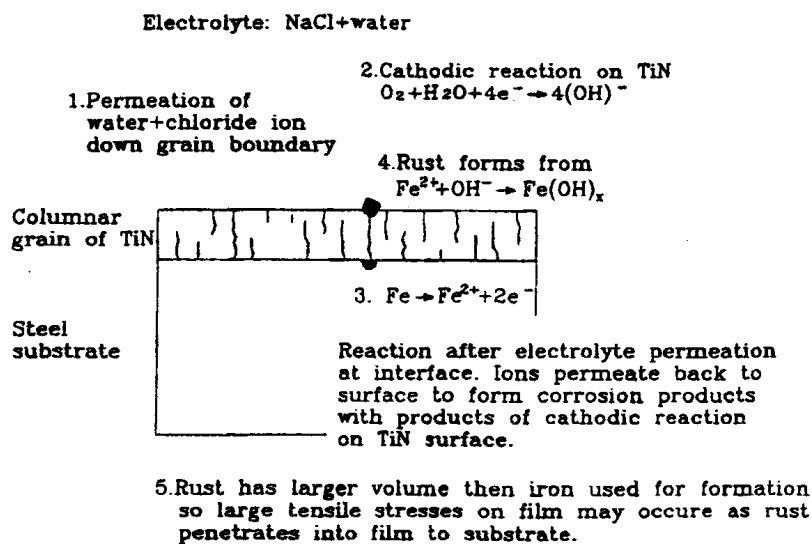


圖 1 被覆氮化鈦鋼材的腐蝕模型⁽³⁾。

Fig. 1 Corrosion model of titanium nitride coated steel in NaCl solution⁽³⁾.

化鈦鍍層，腐蝕反應為 $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ ，陽極反應為 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ，基材腐蝕之後生成 $Fe(OH)_x$ ，於是體積膨脹，撐開氮化鈦鍍層，使其它部份基材裸露在腐蝕環境下，加速腐蝕反應。

欲改善被覆氮化鈦鋼材之耐蝕性可從三方面著手：一、將被覆氮化鈦之製程參數最佳化，使鍍層緻密，針孔數目減少⁽⁴⁻⁶⁾。二、以耐蝕性較佳的金屬做中介層再被覆氮化鈦⁽⁷⁻¹⁶⁾。三、在氮化鈦鍍層之上再被覆一層沒有針孔的頂層，如此，理論上可以完全將腐蝕氣氛隔絕，但做為頂層被覆必須具備三種先決條件：一、針孔少，二、透明，三、硬度高。一般而言，有機塗料或烤漆均能滿足前兩項，但其表面硬度則不夠高。能夠具備這三種條件的鍍層僅限於利用電漿化學氣相沈積法所得氧化矽、氮化矽、碳化矽或氧化鋁之類的陶瓷材料，且其中越高共價性之陶瓷化合物經電漿化學氣相沈積法所得鍍層越趨向於類高分子的非晶型結構，孔隙度也越少。日本新日鐵公司的研究群，設立一套多層被覆的連續式半工業化設備，可離子被覆氮化鈦，再電漿化學氣相沈積氧化矽、氮化矽或濺射氧化鋁為頂層在寬 30cm、長 600m 的不銹鋼捲表面⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。研究中顯示，藉由鹽霧試驗證實此法可顯著改善耐蝕

性。類氧化矽為上述頂層被覆中最耐蝕者。由於電漿化學氣相沈積之製程參數影響鍍層性質甚劇，這方面的探討亦付之闕如，有鑑於此，本研究乃主要以碳鋼為基材，先被覆氮化鈦，再分別以電漿化學氣相沈積法被覆類氧化矽、類碳化矽頂層。類碳化矽俱有較高的表面硬度，如果耐蝕效果與類氧化矽不相上下，將是頂層保護膜的更佳選擇。因此探討這兩種頂層被覆條件對其腐蝕行為的影響。

二、實驗方法與步驟

基材採用 JIS 規格之 G3101 SPCC 級低碳鋼，被覆前進行脫脂、酸洗、水洗之前處理。為比較不同製程所得氮化鈦鍍層性質，本研究採用三種不同的被覆設備，分別是 R.F. 電漿化學氣相沈積法 (PECVD)，中空陰極放電離子被覆法 (HCD) 和陰極電弧放電離子被覆法 (CAP)。PECVD 為一自行組裝之系統，HCD 和 CAP 皆採用商業化設備。三種製程參數如表 1 所示。

類氧化矽和類碳化矽頂層皆以圖 2 所示的 PECVD 設備進行被覆，三種頂層所使用之原料及被覆參數範圍見於表 2。原料的選擇考慮使用方便性。本研究中的兩種頂層被覆皆以矽

表 1 氮化鈦被覆之製程參數
Table 1 Titanium nitride coating parameters

| PECVD | HCD | CAP |
|--|--|---|
| TiCl ₄ 流量：4.1c.c./min N ₂ 流量：160c.c./min H ₂ 流量：350c.c./min 基板溫度：450°C 放電效率：150 W 工作壓力：5 Torr 被覆時間：60 min | N ₂ 流量：200 c.c./min Ar 流量：20 c.c./min 鉭管電壓：35 V 鉭管電流：350 A 基板溫度：400°C 基板偏壓：-100 V 工作壓力： 8×10^{-4} Torr 被覆時間：4 min | N ₂ 流量：42c.c./min 鈦鈮電壓：18 V 鈦鈮電流：80 A 基板溫度：400°C 基板偏壓：-100 V 工作壓力： 6×10^{-3} Torr 被覆時間：40 min |

電漿化學氣相沈積矽化物於氮化鈦被覆鋼材之耐蝕性

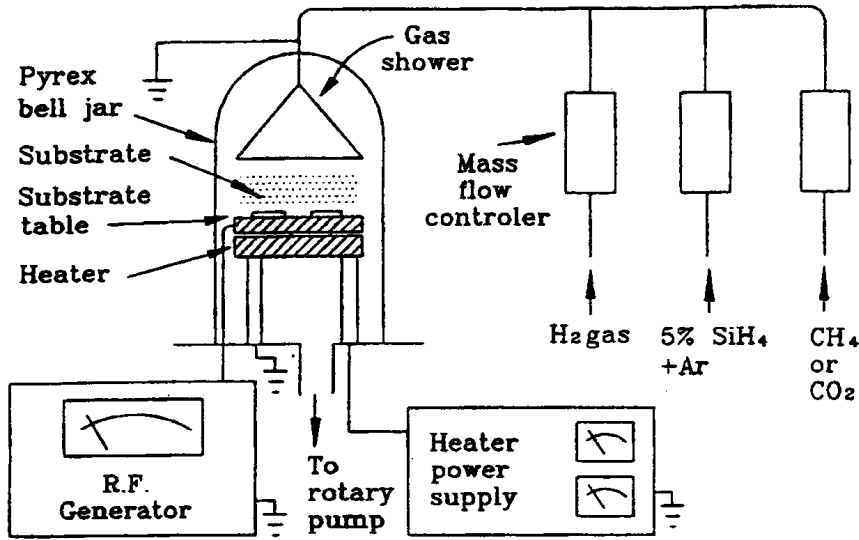


圖 2 頂層被覆的電漿化學氣相沈積設備示意圖。
Fig. 2 PECVD apparatus for top coating.

表 2 頂層被覆的製程參數
Table 2 Top coating parameters

| 製程參數/頂層種類 | 類氧化矽 | 類碳化矽 |
|---|------------------------|----------------------|
| 含5%SiH ₄ 之Ar流量 (c.c./min) | 20—120 | 60 |
| 氧、碳來源之流量 (c.c./min) | CO ₂ 20—120 | CH ₄ 6—15 |
| H ₂ 流量 (c.c./min) | 57 | 30 |
| 基材溫度(°C) | 250 | 300—500 |
| 放電功率(W) | 160 | 20—80 |
| 工作壓力(Torr) | 0.8 | 0.8 |
| 被覆時間(min) | 15—120 | 15—120 |

烷 (SiH₄) 做為矽來源，氧的來源為二氧化碳，碳的來源為甲烷，這些原料在常溫、壓下為氣態，流量的控制容易。

腐蝕試驗的評估採用交流阻抗測試並輔以鹽霧試驗及耐候試驗以印證電化學試驗對於耐蝕性評估的準確性。電化學測試系統儀器部分包括 EG&G PAR273 恆電位儀和 Solartron 1255 頻率分析儀。電極部份採用“三電極系統”

(Three-electrode cell)，工作電極連接試片，試片露出面積為 2cm²，參考電極由一飽和甘汞電極 (SCE) 連接鹽橋所構成，輔助電極為碳棒。由於氮化鈦被覆之裝飾或結構物接觸環境以含鹽水溶液機會居多，故腐蝕溶液使用含 3.5% 氯化鈉之水溶液，水溶液在使用前並未除氧以便更接近真實的腐蝕環境。交流阻抗測試之條件如下：測試電位為開路電位，輸入之交流電壓振幅為 5mV。輸入之交流頻率範圍為 10⁻²—10⁵ Hz。利用 EG&G M388 軟體之運算求出該電化學系統在給定之交流頻率範圍 (10⁻²—10⁵ Hz) 內之阻抗值，各頻率測得之阻抗值在 Nyquist 圖上加以連線可形成一近似半圓，將半圓外插至實部電阻的軸 (x 軸)，形成 x 截距依據參考資料⁽²⁰⁾ 定義為鈍化電阻 (Passivation resistance, R_p)，該 R_p 值為溶液電阻 (R_s)、溶液與基材間之電荷轉移電阻 (R_c) 以及氮化鈦膜或頂層膜電阻 (R_{pr}) 的函數。

顯微結構分析以 X-光繞射儀觀察鍍層結晶構造，以掃描式電子顯微鏡觀察鍍層表面及截面型態。以穿透式電子顯微鏡做顯微觀察及繞射分析。並以光電子能量分析儀 (ESCA) 進行鍍層

的元素細部掃描 (Detail scan)。

三、結果與討論

1. 被覆氮化鈦前後低碳鋼的耐蝕性

為比較有無頂層被覆的影響，乃先進行空白組 (即未經任何被覆和僅被覆氮化鈦試片) 的試驗，然後再進行實驗組 (經頂層被覆) 的試驗，以了解前後的差異。

圖 3 為低碳鋼、PECVD、HCD 和 CAP 法被覆氮化鈦的低碳鋼之交流阻抗圖。從圖中可知，低碳鋼在 3.5% 氯化鈉水溶液中，表現出電雙層電容的特性，沒有鈍化特徵。其 Nyquist 圖和 Bode 圖為一典型非鈍化型金屬行為，低碳鋼的 R_a 經過估計僅為 $175\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，溶液電阻約為 $10\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，電雙層電容值極大，此乃非鈍化型金屬的交流阻抗行為為特徵。

經過 PECVD、HCD 和 CAP 被覆後的低碳鋼，其 Nyquist 圖仍類似一半圓，但從 Bode 阻抗一頻率圖可看出低頻區的阻抗值和低碳鋼相差一個級數以上，由於氮化鈦鍍層遮蓋住大部分碳鋼基材的表面，因而在 Nyquist 圖和 Bode 圖中看不出碳鋼表面和溶液界面間的電雙層特性，引人爭議之處在於氮化鈦鍍層本身的電阻值與低碳鋼的電阻值較接近，因此氮化鈦鍍層本身可能亦和溶液產生電化學反應，根據 Leaven⁽³⁾、Massiani⁽²⁴⁾ 以及多人的觀察，氮化鈦鍍層電位較鈍，本身不溶於氯化鈉水溶液，亦未與溶液產生電化學反應。因此交流阻抗法求出之電阻值幾可歸於氮化鈦本身之膜電阻 (R_p)，氮化鈦鍍層表面與溶液介面的電雙層特性可忽略。

依序估計出 PECVD、HCD 和 CAP 被覆氮化鈦的 R_p 值則分別為 1.7、4.3 和 $6.2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，顯示氮化鈦鍍層俱有某種程度阻礙溶液和低碳鋼基材間電荷轉移的作用。雖然如此，這些被覆氮化鈦的試片在經過交流阻抗測試之後，發生區域性腐蝕 (Local corrosion)，在金黃色試片上留

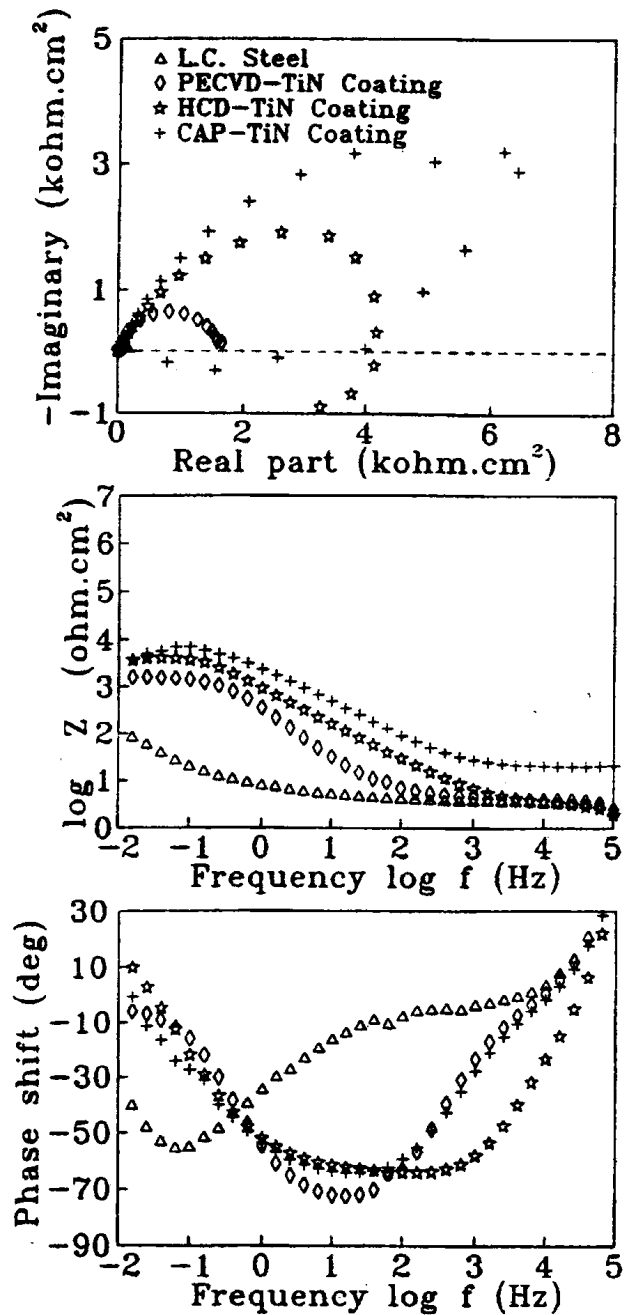


圖 3 低碳鋼和 PECVD、HCD 和 CAP 法被覆氮化鈦的低碳鋼之交流阻抗頻譜圖。

Fig. 3 Impedance spectra of low carbon steel, PECVD-TiN coated, HCD-TiN and CAP-TiN coated low carbon steels.

下銹點，顯示氮化鈦鍍層保護低碳鋼的程度有限。整體而言，三種氮化鈦被覆的低碳鋼試片藉由交流阻抗分析的量測，雖有膜電阻的存在，但鹽霧試驗如表 3 所示，耐蝕性並未顯著改善。

電漿化學氣相沈積矽化物於氮化鈦被覆鋼材之耐蝕性

表 3 各種方法被覆氮化鈦後之低碳鋼在鹽霧中半小時後之外觀

Table 3 Appearance of the TiN coated low carbon steel after salt spray test for a half an hour

| Specimen | Coating | Test period (hr) | Appearance |
|----------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| L.C. S | PECVD-TiN HCD-TiN CAP-TiN | 0.5 | large brown scale |
| L.C. S | | 0.5 | pitted brown spots |
| L.C. S | | 0.5 | pitted brown spots |
| L.C. S | | 0.5 | pitted brown spots |

由此可見，這幾種常用的氮化鈦被覆製程皆因如圖 4 所示的柱狀組織而無法有效保護低碳鋼免於腐蝕。

2. 以類氧化矽為頂層對腐蝕行為的影響

基本上，本研究所選擇之兩種頂層被覆對於改善基材耐蝕性的行為類似於有機塗佈的作用，所不同者在於此二頂層被覆的本質硬度較高，以便達到耐磨的目的。這兩種頂層被覆和有機塗佈的膜電阻皆甚高，在 Nyquist 圖上常呈單一而極大之半圓，當鍍層針孔愈多則半圓愈小。在相同金屬基材、腐蝕溶液和測試條件下，測得之試片極化電阻可做為衡量鍍層耐蝕性的標準。又因頂層被覆之膜電阻甚高，遠大於溶液電阻、低碳鋼表面與溶液間電雙層之電荷轉移電阻以及氮化鈦之膜電阻，故頂層被覆之膜電阻約等於極化電

阻。因低溫被覆製程之操作變因甚多，故利用田口式實驗計劃法 L8 正交試驗表找出頂層被覆參數對膜電阻 R_p 的影響，膜電阻愈高則極化電阻愈高。由於頂層被覆的高膜電阻特性，且不與氯化鈉水溶液進行反應，因此製程變數的改變對耐蝕的效果之差異可歸因於鍍層中針孔多寡隨製程變數的改變而改變的結果。以下將討論各頂層被覆的製程變數對耐蝕性的影響，並以電漿化學反應機構說明其影響之原因。

以類氧化矽為頂層，依 L8 正交試驗表⁽²²⁾得出各參數對 R_p 值的影響大小依序為氮化鈦被覆方式， CO_2 和 SiH_4 流量比。至於基材溫度、放電功率、被覆時間和 H_2 流量則影響較微。依據正交試驗所得結果，針對氮化鈦被覆方式和 CO_2/SiH_4 流量比兩參數進一步探討其對耐蝕性的影響。共有四種基材進行類氧化矽頂層被覆，包括低碳鋼、PECVD 法被覆氮化鈦的低碳鋼、HCD 法被覆氮化鈦的低碳鋼和 PECVD 法被覆氮化鈦的 304 不銹鋼。其中選擇低碳鋼是想了解氮化鈦鍍層的影響。選擇不銹鋼是想了解這種頂層被覆對於兩種不同的鋼材是否俱有相同的效果。至於選擇兩種不同的被覆氮化鈦製程則是想了解不同製程下被覆氮化鈦的影響。

類氧化矽頂層被覆的試片經交流阻抗試驗所得的頻譜圖見於圖 5，由 Nyquist 圖可知圖上的半圓如正交試驗所預測隨 CO_2/SiH_4 流量比增加而改變，亦即 R_p 值隨 CO_2/SiH_4 流量比而改

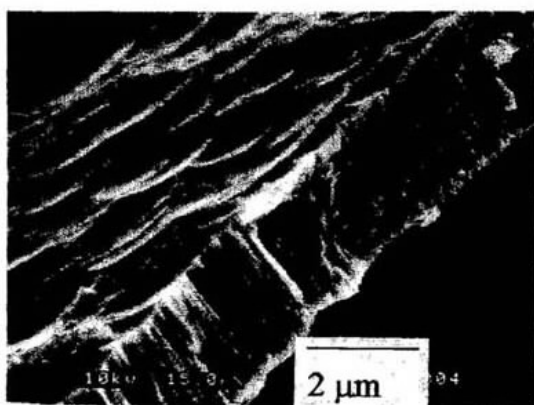


圖 4 以 CAP 法所得氮化鈦鍍層之截面型態。
Fig. 4 A cross sectional micrograph of CAP-TiN coat.

變。比較三種頂層被覆以及氮化鈦和低碳鋼的電阻值，頂層被覆為近乎絕緣的介電材料。因此這些試片之 Nyquist 圖毫無疑問的只出現類氧化矽頂層被覆的特性。若將各試片估計所得之 R_p 值

(數據點) 對 CO_2/SiH_4 流量比作圖可得圖 6 的關係。由此圖可發現高 R_p 值均出現在低 CO_2/SiH_4 流量比的情況下。另一現象是相同的 CO_2/SiH_4 流量比之下，各試片的 R_p 值有所不同，其

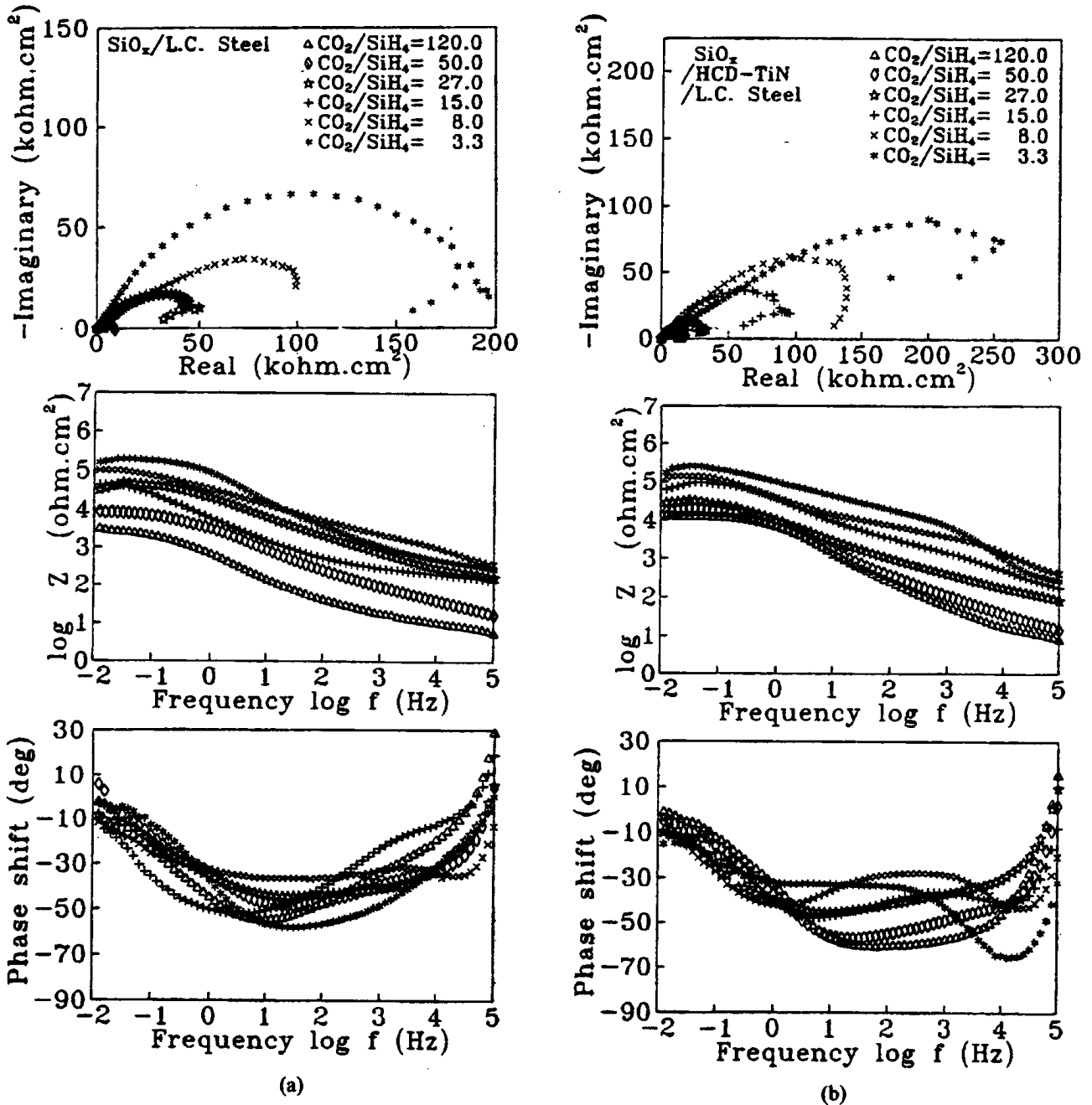
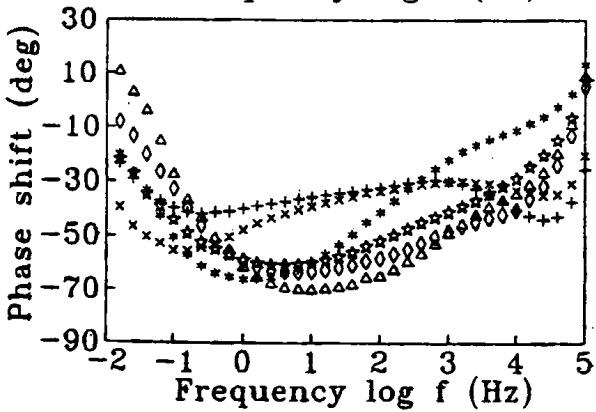
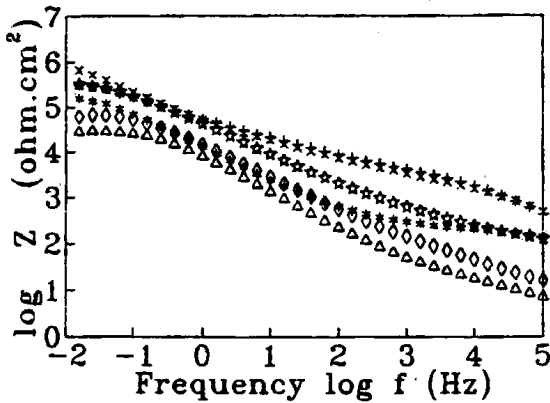
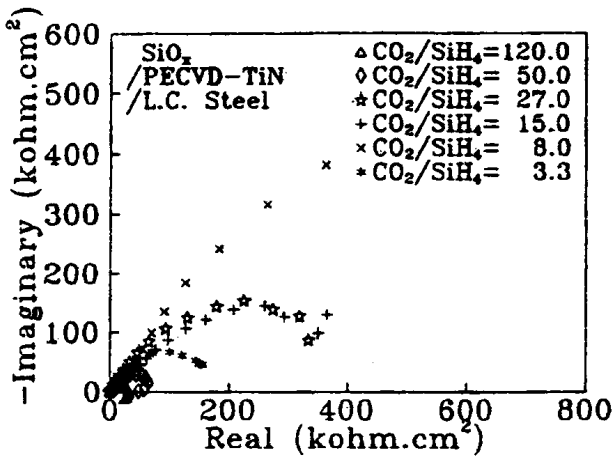


圖 5 被覆類氧化矽在(a)低碳鋼，(b)HCD 氮化鈦被覆之低碳鋼，(c)PECVD 氮化鈦被覆之低碳鋼試片測得之交流阻抗頻譜。

Fig. 5 Impedance spectra of SiO_2 top coated (a) low carbon steel, (b) HCD-TiN coated low carbon steel, (c) PECVD-TiN coated low carbon steel.

R_p 值大小依順序排列為：

- SiO₂/L.C. Steel
- ≅ SiO₂/HCD-TiN/L.C. Steel
- < SiO₂/PECVD-TiN/L.C. Steel
- ≈ SiO₂/PECVD-TiN/ Stainless Steel



(c)

圖 5 (續)

上式中 SiO₂/L.C. Steel ≅ SiO₂/HCD-TiN/L.C. Steel 是因為額外的氮化鈦鍍層介於頂層與基材之間可增加溶液與基材界面間電荷轉移的阻礙能力，因此得到 SiO₂/L.C. Steel ≅ SiO₂/HCD-TiN/L.C. Steel 的結果。對於 SiO₂/HCD-TiN/L.C. Steel < SiO₂/PECVD-TiN/L.C. Steel 的結果，可能原因在於以 HCD 法被覆氮化鈦時，試片在等待類氧化矽被覆之前就發生肉眼看不見的腐蝕，因為對照表 3 鹽霧試驗結果，被覆氮化鈦的低碳鋼在鹽霧中半小時內就長出肉眼可見的銹點，這是可能的。因此使氧化矽頂層被覆後仍有針孔，導致耐蝕性降低，至於以 PECVD 法被覆氮化鈦之後能夠很快速的移到待命中的氧化矽頂層被覆真空室中，可避免試片污染或腐蝕，得到的頂層較無針孔，因此整體而言耐蝕性較佳。而 SiO₂/PECVD-TiN/L.C. Steel ≈ SiO₂/PECVD-TiN/Stainless Steel 的結果則可能因不銹鋼在進行氮化鈦被覆之前的清洗處理已將氧化鉻鈍化膜除去以得較加的附著性，故被覆後的試片對於氫離子的防禦與低碳鋼的效果類似，由此可了解以低碳鋼為基材進行該種多層被覆所得效果並不亞於以較昂貴的不銹鋼為基材之效果。

對於圖 6 中 R_p 值與 CO₂/SiH₄ 呈一近似反比的關係為兩種原因所造成。其中之一為膜厚不同所造成，亦即改變 CO₂/SiH₄ 流量比時，得到不同的成長速率，同一蒸鍍時間下，得到不同的膜厚，其中膜較厚者，鍍層開放性孔隙率則較低，阻礙溶液與基材界面間電荷轉移的能力也較高，因此，對應之 R_p 值較高。圖 7 所示為成長速率與 CO₂/SiH₄ 流量比的關係，為一線性的關係。低 CO₂/SiH₄ 流量比之下的鍍層成長速率較大，CO₂ 的解離能比 SiH₄ 高，在電漿中較不易被解離，因此在高 CO₂/SiH₄ 流量比之下，膜的成長速率較慢，在低 CO₂/SiH₄ 流量比之下，膜的成長速率較快。比較圖 6 與圖 7 可發現，雖然 R_p 值與膜厚之關係呈相同的趨勢，但 R_p 值

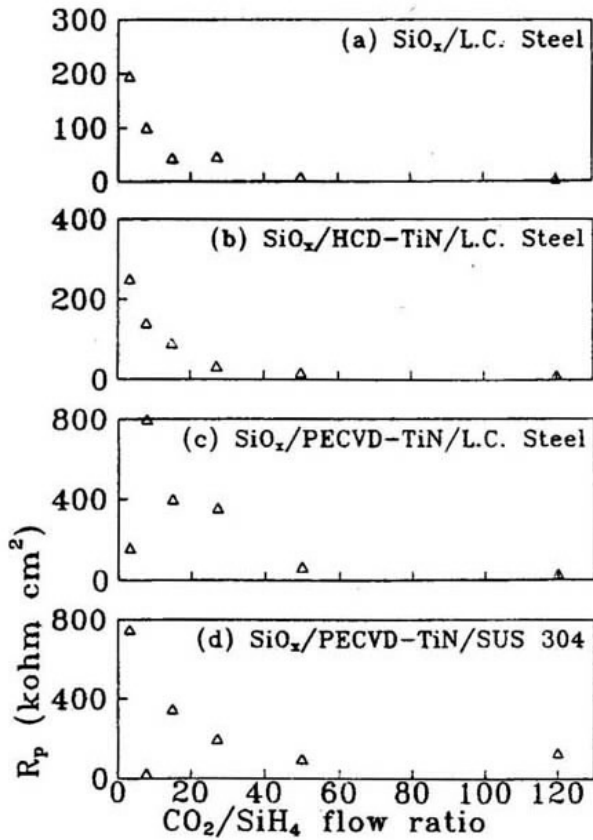


圖 6 (a), (b), (c) 和 (d) 四種被覆類氧化矽為頂層試片，其 R_p 值與 CO_2/SiH_4 流量比的關係圖。

Fig. 6 R_p as a function of CO_2/SiH_4 flow ratio depending on different specimens.

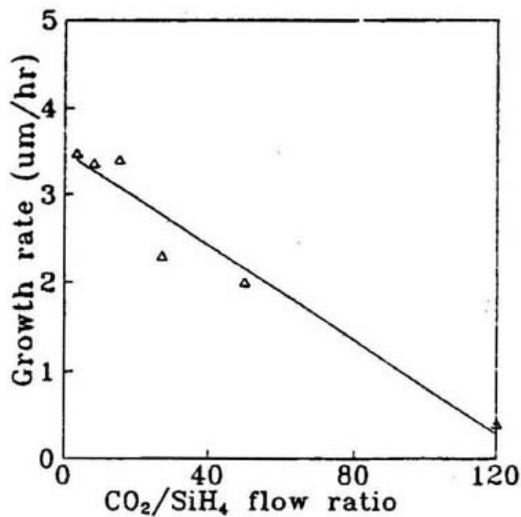


圖 7 類氧化矽之成長速率與 CO_2/SiH_4 流量比的關係。

Fig. 7 Growth rate of SiO_2 top coat as a function of CO_2/SiH_4 .

在低 CO_2/SiH_4 流量比時上昇極快，因此勢必有其他因素影響之。該原因為膜的微觀結構或組成不同所造成。即膜的微觀結構或組成隨 CO_2/SiH_4 流量比而改變，進而影響 R_p 值，圖 8 所示

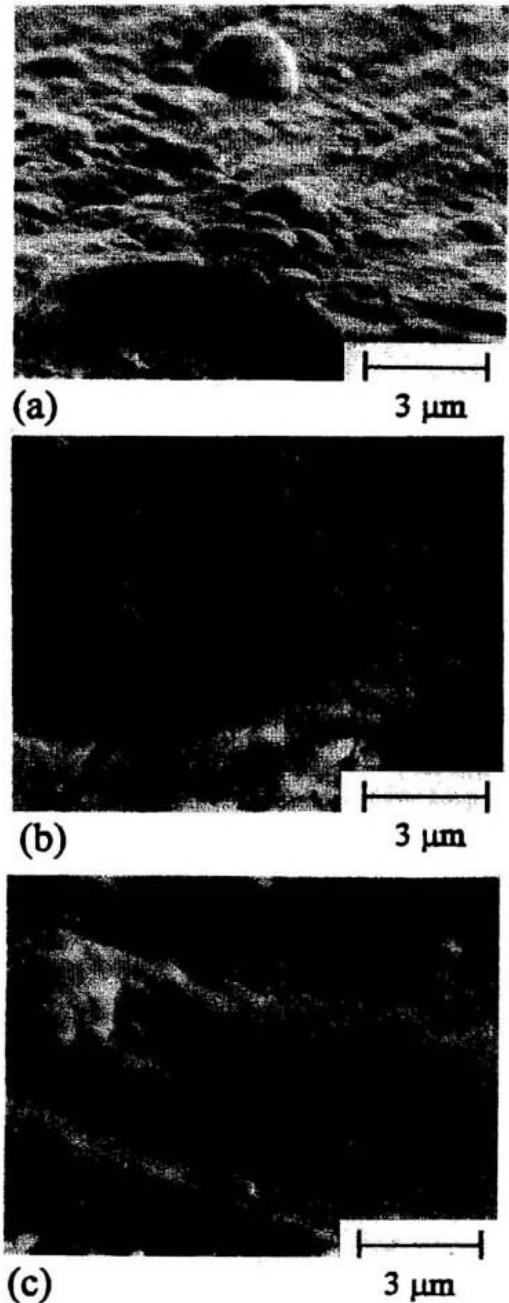


圖 8 CO_2/SiH_4 流量比在 (a) 3.3, (b) 50, (c) 120 之下所得之類氧化矽頂層微觀型態。

Fig. 8 Cross sectional micrographs of SiO_2 top coat deposited at a CO_2/SiH_4 ratio of (a) 3.3, (b) 50, (c) 120.

為不同 CO_2/SiH_4 流量比之下所得之類氧化矽頂層微觀型態，由此圖可看出頂層在較高 CO_2/SiH_4 流量比之下，除了頂層確實較薄之外，鍍層表面型態也較為平坦，少有顆粒的型態。在低 CO_2/SiH_4 流量比之下，除了膜厚較厚之外，鍍層表面型態亦出現明顯的半圓形顆粒，換句話說，鍍層是由顆粒狀和平坦狀兩種不同型態所構成，二者俱有不同的組成，從微觀型態的角度來看，低 CO_2/SiH_4 流量比之下，顆粒型態較明顯是使 R_p 值昇高的另一原因。

本研究利用鹽霧試驗所得結果，如表 4 所示，與交流阻抗法的預測一致，當 R_p 值較大時鹽霧試驗的結果越佳。在另外一項耐候實驗中，所有試片置於實驗室週遭環境中半年，可發現只有低碳鋼被覆氧化矽其流量比 $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=3.3$ 和 8.0 之試片長出銹點，且 $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=3.3$ 之試片的銹點較多。其它試片皆完好，肉眼看不出銹點。可見 R_p 值確能反應出真實環境下的腐蝕速率。

3. 以類碳化矽為頂層對腐蝕行為的影響

在分析類碳化矽頂層被覆各參數對耐蝕性之

影響前，利用田口式實驗計劃法 L9 正交試驗表得出各參數對 R_p 的影響，發現放電功率、基板溫度和被覆時間對耐蝕性的影響程度較大， CH_4/SiH_4 流量比對 R_p 值之影響可能因為着二者解離能之差異不若 CO_2 和 SiH_4 之大反而很小，針對這放電功率和被覆時間仍以低碳鋼為基材，進一步了解其改變對耐蝕性的影響。

圖 9 顯示類碳化矽頂層被覆 120 min 的微觀型態。如同類氧化矽頂層一般顯示出玻璃狀的



圖 9 類碳化矽頂層被覆 120 min 的微觀型態。
Fig. 9 Cross sectional micrograph of SiC top coat.

表 4 類氧化矽頂層被覆之低碳鋼在鹽霧中 24 小時之腐蝕情形

Table 4 Appearance of the SiO_2 top coated specimen in 24 hours of salt spray test

| Specimen | Coating | Test period (hr) | Appearance |
|--------------------------------------|---|------------------|--------------------|
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=120$ | 24 | pitted brown spots |
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=50$ | 24 | pitted brown spots |
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=27$ | 24 | no change observed |
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=15$ | 24 | no change observed |
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=8$ | 24 | no change observed |
| L.C. S + SiO_2 | at $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=3.3$ | 24 | no change observed |
| L.C. S + PECVD-TiN + SiO_2 | (at various CO_2/SiH_4 ratio) | 24 | no change observed |
| L.C. S + HCD-TiN + SiO_2 | (at various CO_2/SiH_4 ratio) | 24 | no change observed |
| SUS 304 + PECVD-TiN + SiO_2 | (at various CO_2/SiH_4 ratio) | 24 | no change observed |

截面，沒有任何結晶特徵，X-ray 繞射分析也未發現任何繞射峰。與氮化鈦鍍層間沒有明顯的界面，顯示二者附著性良好。當然，類碳化矽鍍層表面亦顯示出顆粒狀和平坦區的表面型態。

圖 10 顯示類碳化矽膜厚和其 R_p 值與被覆時間的關係。圖中顯示膜厚幾乎隨被覆時間呈線性增加， R_p 值亦呈相同的趨勢。改變其他條件，使鍍層結構發生變化，這時 R_p 值將不再與膜厚呈正比關係。圖 11 顯示類碳化矽鍍層的成長速率及其對應的 R_p 值與放電功率的關係。由圖可知，成長速率與放電功率呈一凹向下的曲線關係。

4. 以電漿反應模示解釋頂層被覆參數對耐蝕性的影響

以上兩種頂層被覆除膜厚對耐蝕性有影響之外，製程參數對耐蝕性亦有重大影響，且影響最大的參數並不相同。以電漿化學氣相沈積法製備薄膜時，得到兩種不同組成的結果，已被多人發現，如 Inspektor⁽²³⁾ 以 R.F. PECVD 製備碳膜時發現鍍層中有兩種密度不同的碳同時存在。Catherine⁽²⁴⁾ 以 D.C. PECVD 製備 a-SiC 膜發現陽極板和陰極板上長成的膜俱有不同的組成。這些現象都可以用 Inspektor 和 Anvi⁽²⁵⁻²⁷⁾ 所提之電漿反應機構加以說明。他們認為反應氣體可藉由自由基進行反應，稱為自由基-分子反應 (Radical-molecule reaction) 或藉由離子進行反應，稱為離子-分子反應 (Ion-molecule reaction)。自由基-分子反應隨機的發生在電漿體內，為一均質反應 (Homogeneous reaction)，離子-分子反應則發生在電漿層內，為一異質反應 (Heterogeneous reaction)，兩種反應形成的鍍層俱有不同的性質。但藉著改變被覆參數如反應氣體種類、放電功率、反應壓力等，可控制電漿體內自由基與離子的佔有率，進而控制其反應佔有率及鍍層性質。由於製備類碳化矽所使用的 CO_2 和製備類碳化矽所使用

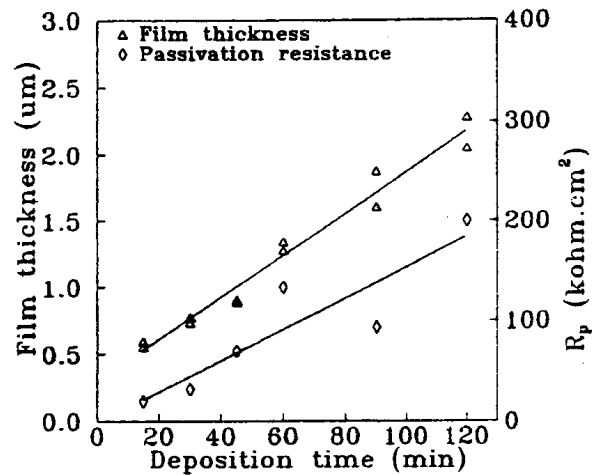


圖 10 類碳化矽頂層厚度和對應之 R_p 值與被覆時間的關係。

Fig. 10 R_p of SiC top coated specimen as a function of deposition time.

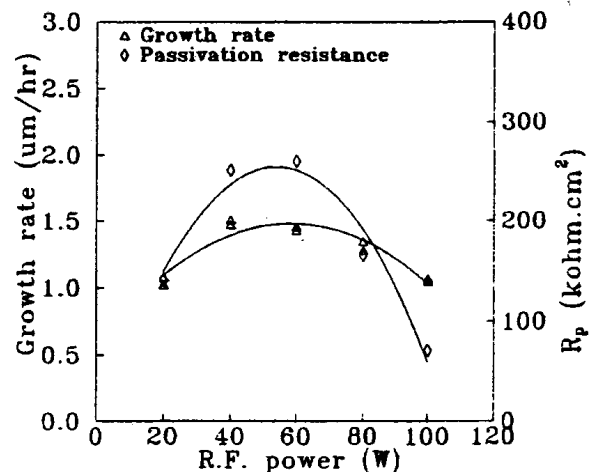


圖 11 類碳化矽鍍層的成長速率及其對應的 R_p 值與放電功率的關係。

Fig. 11 R_p of SiC top coated specimen as a function of R.F. power.

的 CH_4 反應性相差極大，使得兩種頂層被覆影響最大的參數並不相同。

對於類碳化矽被覆而言，在低 CO_2/SiH_4 流量比之下，進行自由基-分子反應有兩點證據。第一，自由基-分子反應所得鍍層通常呈顆粒狀，因為該反應多在電漿體內進行，顆粒狀成長所須表面能最小。第二，在不改變功率或基材偏

壓的前提之下，反應參數調整到有利於自由基一分子反應時，鍍層成長速率較快。由鍍層的 ESCA 光譜可推測反應機構確實隨 CO_2/SiH_4 流量比值改變而不同。觀察鍍層的碳、矽和氧的細部掃描，可發現 CO_2/SiH_4 流量比減少，三原子的束縛能隨之提高。以氧的細部掃描為例，如圖 12 所示，細部掃描光譜並非呈現單一化學型態所表現的高斯分佈 (Gaussian distribution)，這是因為原子聚合的結果，來自原料的氣體分子和活性粒子碰撞時鍵結的斷裂和鍵結的生成是隨機的，因而無法如傳統聚合般可預測聚合物中的特定單一官能基。但可確定一點就是鍵結型式確實隨 CO_2/SiH_4 流量比值改變而改變，這暗示鍍層的成長反應機構隨 CO_2/SiH_4 流量比值改變而改變，當反應機構改變，鍍層的微觀結構和組成隨之改變，於是造成鍍層元素細部掃描光譜的偏移。

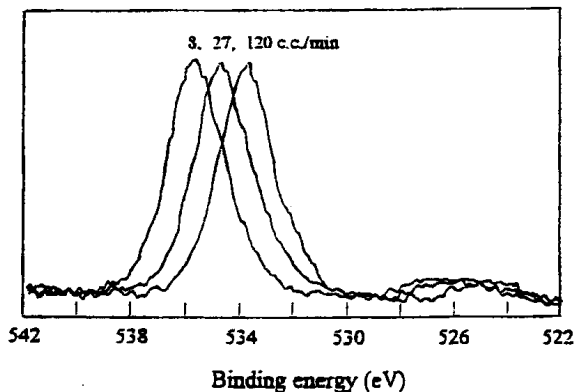


圖 12 不同 CO_2/SiH_4 流量比所得類氧化矽頂層之氧元素 ESCA 細部掃描。

Fig. 12 ESCA detail scan of oxygen element of the SiO_2 top coat deposited at different CO_2/SiH_4 ratio.

根據上述現象，可以將 R_p 值隨 CO_2/SiH_4 流量比減少而增加的現象視為自由基一分子反應與離子一分子反應競爭的結果。低 CO_2/SiH_4 流量比有利於自由基一分子反應的進行，所得鍍層

不但成長速率較快，同時也易於形成顆粒狀高分子體 (Polymer-like)，這兩種因素，使 R_p 值隨 CO_2/SiH_4 流量比減少而提高。進一步觀察圖 5，各試片的 Bode 相位一頻率圖隨 CO_2/SiH_4 流量比改變的情形，可發現相位變化無論是何種試片皆有一寬峰，最大值約出現在 10Hz 左右。 CO_2/SiH_4 流量比較低時，出現另一窄峰，最大值位於 $10^4 \sim 10^5 \text{Hz}$ 之間，且 CO_2/SiH_4 流量比愈小愈明顯，這兩峰很明顯的可以分別歸屬於 SiO_2 鍍層的平坦區和顆粒區。因為二者的微觀組成和結構不同，對應的時間常數 τ 值 ($= R \times C$) 也不同，這兩峰也因此隨著 CO_2/SiH_4 流量比的調整使電漿反應佔有率改變而有所消長。當 $10^4 \sim 10^5 \text{Hz}$ 之峰越明顯時，對應其 Bode 組抗一頻率正是試片 R_p 值越大的時候。藉此一觀察，可了解 R_p 值之增加並非純粹類 SiO_2 厚度增加的結果。追根究底，則可能顆粒狀的區域較類似電漿聚合的高架橋 (Highly cross-linking) 結構，所含的開放性孔隙較少所致。

依據 Inspektor 和 Avni⁽²⁵²⁷⁾ 的電漿反應模式，低功率以自由基一分子反應為主，高功率時，基板相對於電漿體之負偏壓增大，有助於離子一分子反應，自由基一分子反應的成膜速率較慢，因此圖 11 中顯示高功率的成長速率下降，而低功率之下雖以自由基一分子反應為主，但太低的放電功率無法提供足夠的能量，使成長速率受限，因此，低放電功率下的成長速率較低，於是中度放電功率下出現最大的成長速率。圖 13 分別顯示在 40W 和 100W 之下所得之 TEM 微觀型態和對應之選擇區域繞射圖形。由圖可知 40W 所得鍍層的顆粒狀微觀型態較明顯，而 100W 所得為平坦而無顆粒之微觀型態。顯示類碳化矽鍍層在低功率下以自由基一分子反應為主。在 40W 所得鍍層的顆粒區進行選擇區域繞射發現在非晶型的基地中有游離碳析出，而平坦

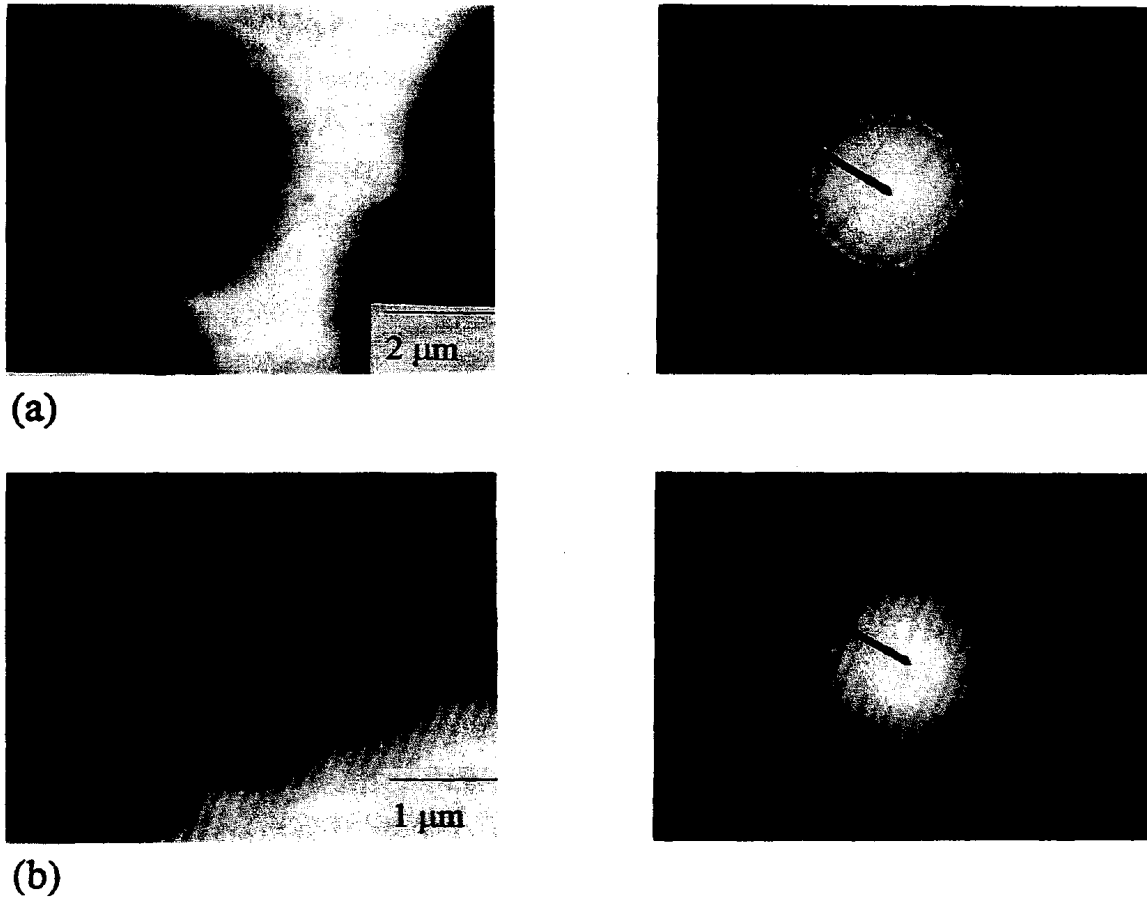


圖 13 (a)40W 和(b)100W 所得類碳化矽之 TEM 微觀型態和對應之選擇區域繞射圖形。
 Fig. 13 TEM micrographs and the corresponding selected area diffraction patterns of the SiC top coat deposited at (a) 40 W and (b) 100 W.

區則無，至於在 100W 所得鍍層則完全是非晶型的基地，無游離碳的存在。此一結果確認了類 SiC 鍍層的電漿反應成長模式。由於生成 Si-C 和 Si-Si 的活化能大於生成 C-C 的活化能，因此低功率下在電漿體內進行的自由基—分子反應有利於游離碳的形成，故在 TEM 的分析中，只有游離碳被觀測到，而高功率下，在電漿層附近進行的離子—分子反應則機會均等的使碳和矽任意結合，因此無游離碳被發現。審視碳元素的 ESCA 細部掃描如圖 14 所示，可發現低放電功率下出現與 TEM 繞射相對應的石墨鍵結型態，波峰出現在 285 eV。另一峰的位置則不隨放電功率而改變。

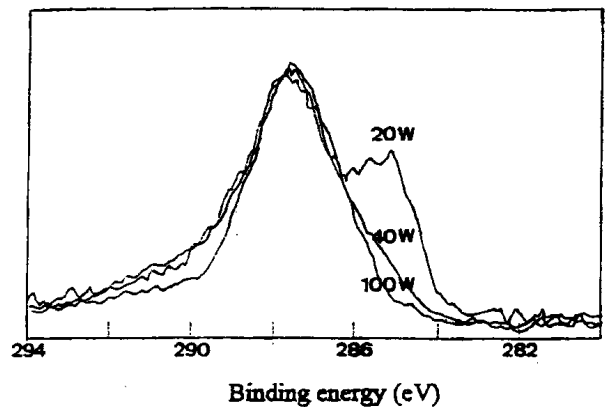


圖 14 不同放電功率下所得類氧化矽頂層的 ESCA 碳元素細部掃描。
 Fig. 14 ESCA detail scan of carbon element of the SiC top coat deposited at different R.F. power.

不同放電功率下，可得到不同的微觀結構，由電子顯微鏡和 ESCA 可得到證實，進而獲得不同的 R_p 值。不可否認的，膜厚仍然影響 R_p 值的大小，因此，可發現圖 11 類碳化矽的 R_p 值與成長速率俱有相同的趨勢。比較 40 W 和 100W 之下的成長速率比和 R_p 值的比分別為 1.5 和 3.0，可以發現此一差異是來自微觀結構的不同，否則將如圖 10 所示膜厚和 R_p 值之比始終如一。可見以類碳化矽為頂層；自由基一分子反應形成的類高分子體顆粒一如以類氧化矽為頂層一般有利於 R_p 值的提昇。

以上的討論可以架構出該電化學系統的等效電路於圖 15，該圖的左邊部份乃依據 Tavi 等人⁽²⁾ 和 Elsener 等人⁽²⁸⁾ 所架構的等效電路，代表被覆氮化鈦於金屬表面的情況，再頂層被覆之後，由於高膜電阻、孔隙率低的特徵，可視為串聯於右邊的部份。這一部份因為平坦區與顆粒同時存在於鍍層之中，因此可視為兩並聯的 RC 電

路。平坦區與顆粒的膜電阻和電容值分別稱為 R_m 、 C_m 以及 R_f 、 C_f 。用 f 來表示顆粒在鍍層中的佔有率。藉著該等效電路可以解釋試片的 R_p 值隨被覆參數改變的情形。

5. 兩種頂層之比較

綜合言之，兩種頂層的膜厚皆影響耐蝕性，此外以類氧化矽為頂層的決定性參數為 CO_2/SiH_4 流量比，以類碳化矽頂層的決定性參數為放電功率。藉著被覆參數的調整使鍍層以自由基一分子反應進行成長有利於 R_p 值或耐蝕性之提高。

以類氧化矽為頂層，可以滿足透明度的要求，經過類氧化矽頂層被覆之試片，基本上仍能保持氮化鈦鍍層之原色，但低 CO_2/SiH_4 流量比之下，試片有干涉條紋產生。高功率或高溫所得的類碳化矽鍍層，肉眼視之，顏色較暗，並有干涉波紋，這可能是此一條件範圍內，類碳化矽鍍層有較高的折射率所致。反觀低功率或較低溫所得之類碳化矽鍍層，肉眼視之則近於氮化鈦鍍層之原色。很幸運的，做為頂層所需俱備的透明度之最佳範圍恰好落於耐蝕性之最佳範圍。

四、結 論

本研究利用電漿化學氣相沈積法分別以類氧化矽和類碳化矽為頂層以求改善被覆氮化鈦之鋼鐵基材的耐蝕性，並探討二者之影響因素及行為。

研究顯示，兩種頂層被覆的成長與腐蝕行為類似，皆為一電漿聚合反應，鍍層中的化學鍵結型式並非單一，且隨被覆參數改變而改變，這可歸因於自由基一分子反應和離子一分子反應競爭的結果。因此除了頂層的膜厚影響耐蝕性之外，以類氧化矽為頂層的決定性參數為 CO_2/SiH_4 流量比，以類碳化矽頂層的決定性參數為放電功率。藉著被覆參數的調整使鍍層以自由基一分子反應進行成長形成的類高分子顆粒及較高的成長

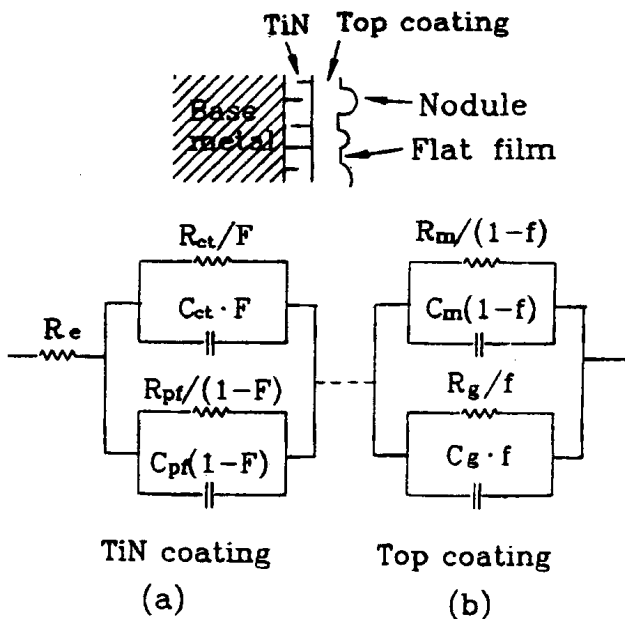


圖 15 以類氧、碳化矽為頂層的試片在本電化學系統中可能的等效電路。

Fig. 15 A possible equivalent circuit of the top coated specimen in this electrochemical environment.

速率，可得較高的膜電阻，使低碳鋼試片之極化電阻從 $175\Omega \cdot \text{cm}^2$ 或僅被覆氮化鈦之數 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 提昇到數百 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，由鹽霧試驗和耐候試驗可確認高膜電阻的試片在 3.5% 氯化鈉水溶液中之耐蝕性較佳。

經過頂層被覆之試片，基本上可以滿足透明度的要求，並能保持氮化鈦鍍層之原色，在某些條件下肉眼視之，試片顏色較暗，並有干涉波紋，所幸做為頂層所需俱備的透明度之最佳範圍恰好落於耐蝕性之最佳範圍。

六、誌 謝

本文作者感謝中鋼公司 T63 薛銀陞博士、鍾宏碩先生協助 HCD 被覆氮化鈦，T1 劉宏義先生協助交流阻抗測試，金屬中心吳政道、邱松茂先生協助 CAP 被覆氮化鈦。

參考文獻

- (1) 洪敏雄，何主亮，國科會工程中心研究計劃，「陶瓷硬膜被覆在國內工業應用之現況調查」，1993 年 1 月至 6 月。
- (2) M. Tavi, O. Forsen and J. Aromaa; *Mat. Sci. Forum*, 44 & 45 (1989) 15.
- (3) L. V. Leaven, M. N. Alias and R. Brown; *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992) 25.
- (4) H. Freller and H. P. Lorenz; *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, 6 (1986) 2691.
- (5) A. Erdemir, W. B. Carter, R. F. Hochman and E. I. Meletis; *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 89.
- (6) A. Telama, T. Mantyla and P. Kettunen; *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, 6 (1986) 2911.
- (7) Y. Massiani, J. Crousier, L. Fedrizzi, A. Cavalleri and P. L. Bonora; *Surf. Coat. Technol.*, 33 (1987) 309.
- (8) K. Kurokawa, T. Odaira, Y. Odaira, Y. Nakayama, K. Takizawa and H. Imai; *Surface Technology (Jpn.)* 41, 5 (1990) 524.
- (9) M. J. Park, A. Leyland and A. Matthews; *Surf. Coat. Technol.* 43/44 (1990) 481.
- (10) Japanes Patent 59200794, (1984).
- (11) Japanes patent 60013094, (1985).
- (12) Japanes Patent 60017066, (1985).
- (13) Japanes Patent 2254151, (1990).
- (14) Japanes Patent 2145760, (1990).
- (15) J. L. He and M. H. Hon; *Surf. Coat. Technol.*, 53 (1992) 93.
- (16) 何主亮、洪敏雄、薛銀陞、鍾宏碩，*金屬熱處理*，35 (1992) 11.
- (17) I. Ito, T. Komori, Y. Oikawa, M. Onoyama, M. Hashimoto and S. Ito; *Surf. Coat. Technol.* 39/40 (1989) 531.
- (18) M. Hashimoto, S. Miyajima, W. Ito, S. Ito, T. Murata, T. Komori, I. Ito and M. Onoyama; *Surf. Coat. Technol.* 36 (1988) 837.
- (19) Japanes Patent 2-133565, (1990).
- (20) R. Granta, "Evaluation of organic coatings by electrochemical impedance measurements", EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instrument Group, Application Note AC-2, (1990).
- (21) Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier and J.P. Crousier; *Thin Solid Films*, 217 (1992) 31.
- (22) M. S. Phadke, *Quality Engineering Using Robust Design*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989).
- (23) A. Inspektor, Y. Hornik, U. Carmi, R. Avni, E. Wallura, H. Hoven, K. Koizlik and H. Nickel; *Thin Solid Films*, 72 (1980) 195.
- (24) Y. Catherine, A. Zarnouche, J. Bullo and M. Gauthier; *Thin Solid Films*, 109 (1983) 145.
- (25) A. Inspektor; *Surf. Coat. Technol.*, 33 (1987) 31.
- (26) R. Avni and U. Carmi; *Materials Science and Engineering*, 71 (1985) 341.
- (27) R. Avni and U. Carmi, A. Inspektor and I. Rosenthal; *Thin Solid Films*, 118 (1984) 231.
- (28) B. Elsener, A. Rota and H. Bohni; *Materials Science Forum*, 44/45 (1989) 29.