

利用電漿輔助法進行類鑽碳薄膜濺鍍速率提昇之研究

Studies on the Promotion of DLC Film Deposition Rate by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering Method

*高于迦 華振宇 卓廷彬 邱松茂 莊道良

Y.J. Gao, C.Y. Hua, T.P. Cho, S.M. Chiu, T.L. Chuang

財團法人金屬工業研究發展中心

Metal Industries Research & Development Centre (MIRDC)

摘要：

類鑽碳(Diamond-like carbon,DLC)膜具有高硬度、耐磨耗、低摩擦係數等性質，由於具有這些優越特性，因此類鑽碳膜廣泛的用在金屬模具、刀具表面處理等工業應用上。真空物理濺鍍製作之類鑽碳膜雖然具備相當優良的物理、化學特性，但是亦有鍍膜速率極為緩慢之缺點，往往需要長達數個小時的鍍膜時間，為了提昇類鑽碳膜之鍍膜速率，本研究中以電漿輔助法結合 PVD 真空濺鍍，進行類鑽碳薄膜之製作，並探討鍍膜參數與 DLC 薄膜鍍膜速率及附著力之關係。

Abstract:

DLC thin film possesses high hardness, wear resistance and low friction coefficient characteristics. The advantages of DLC coating film are extensively applied in the surface treatment industries of metal molds(dies), cutting tools. The manufacturing of DLC thin film using vacuum PVD sputtering technology has excellent physical and chemical properties, however, the deposition rate is very slow, usually takes several hours to deposit the DLC film. To promote the deposition rate of DLC coating film, we use the plasma enhancement method combined with PVD vacuum sputtering technology to perform the manufacturing of DLC coating film, also investigate the deposition parameters and relationship of the deposition rate of DLC coating film and adhesion.

關鍵字：類鑽碳膜、電漿輔助、磁控濺鍍、鍍膜速率

Keywords: DLC、Plasma Enhancement、Magnetron Sputtering、Deposition Rate

一、前言

類鑽碳膜具有極佳的物理特性、高導熱率與低摩擦係數等優良性質，由於具有這些優越特性，使其在機械、電子、半導體等工業之應用日益廣泛，因為類鑽碳為一種介穩態之碳材料，其組成包括了鑽石形態的 sp^3 四面體結構與石墨形態的 sp^2 平面結構，使得類鑽碳擁有優良的機械特性、熱傳、光學及電化學特性，尤其是在低摩擦、耐磨耗之應用[1-2]。

濺鍍法是目前廣泛的使用在半導體、電子元件、光學元件，具備裝飾性及功能性之鍍膜技術，藉由在真空中通入工作氣體形成電漿，並利用氣體離子轟擊靶材表面，撞擊出的靶材原子沉積於基材上即可形成薄膜，優點是對於材料的選擇性極大，幾乎所有材料皆可以使用濺鍍法沉積薄膜[3]。類鑽碳膜雖然具備許多優良特性，但是缺點是使用真空濺鍍法製作類鑽碳薄膜之速率極為緩慢，往往需要數小時以上的製程時間，並且難以達成厚膜化鍍層，也因此基於成本與效率的考量上會限制類鑽碳部份領域之應用。本研究中以電漿輔助模組結合 PVD 磁控濺鍍，產生熱電子發射與電漿進行反應，可提高電漿內激發物種之濃度並提昇電漿離子密度，以此方式進行類鑽碳薄膜之製作，並探討鍍膜參數與 DLC 薄膜鍍膜速率及附著力之關係。

二、實驗方法與步驟

2.1 電漿輔助模組

本研究使用電漿輔助沉積模組，電漿輔助模組內之鎢絲通入高電流後，達到白熾狀態並釋放出熱電子。一般在室溫狀態時，線材表面之電子沒有足夠能量離開金屬線材，因為能障會阻止電子逃脫，直到施加的能量大到足以使電子越過能障後，電子才能夠脫離金屬線材表面，此時金屬線材被加熱至極高溫，電子藉由熱震動的能量克服能障而產生放電現象，發射出電子或離子，這些放電粒子稱為熱電子[4]。

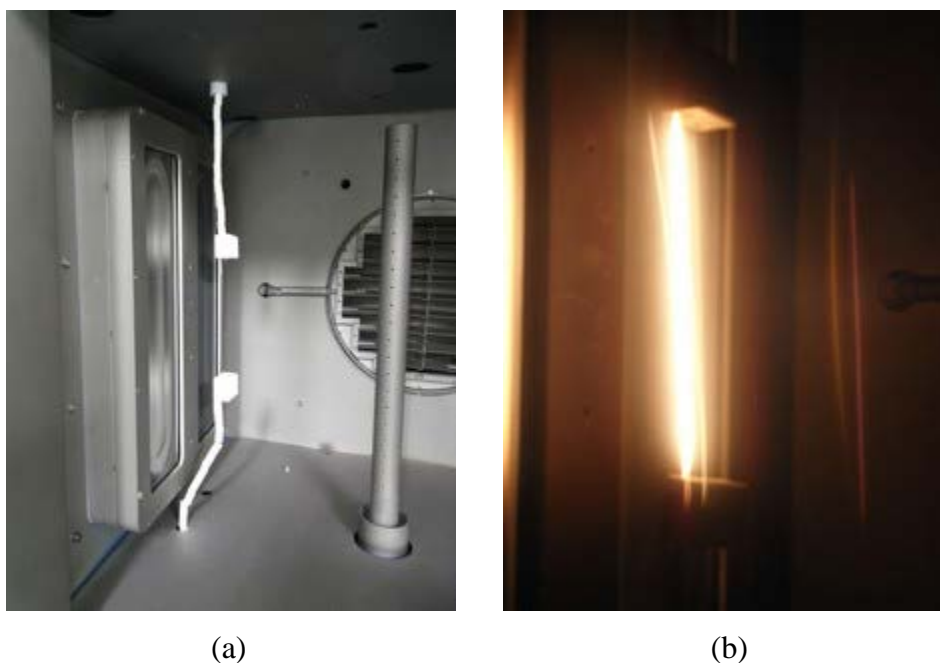


Fig 1、濺鍍腔體內之(a)電漿輔助沉積模組，(b)高熱鎢絲釋放熱電子。

電漿輔助沉積模組如 Fig.1 所示，裝設於 PVD 濺鍍靶材旁，使用之線材為鎢絲，線長 150mm 直徑 0.3mm。模組於 PVD 濺鍍時同步開啟，藉由熱電子之產

生，提昇電漿內離子密度並進而增加類鑽碳鍍膜之速率。

2.2 電漿輔助濺鍍類鑽碳膜製作

本研究使用批次式非平衡磁控濺鍍系統，搭配電漿輔助模組進行鍍膜，達到高速沉積之效果，濺鍍參數如 Table 1 所示，並於鍍膜完成後進行鍍膜速率與附著力分析。

2.2.1 實驗設備

實驗使用之設備有：超音波清洗機、小型烘箱、電漿輔助磁控濺鍍設備（腔體大小：350mm(D) × 400mm(H)）、Rockwell 壓痕試驗機、SEM 電子顯微鏡。

2.2.2 材料與規格

實驗中使用(100)方向之矽晶片與高速鋼片作為鍍膜基材，矽晶片作為膜厚度測用，高速鋼片則用於薄膜附著性測量。

2.2.3 濺鍍實驗流程

基材試片在進行磁控濺鍍製程之前，需先經過前處理清潔，超音波清洗後，分別以丙酮、去離子水震盪 15 分鐘，並使用壓縮氮氣吹乾水分，置入 80°C 烘箱中烘乾水分，確保後續鍍膜特性不受影響。真空腔體預先抽氣至底壓 5×10^{-7} torr，在每爐次參數鍍膜前需執行清靶動作 10 分鐘（清靶參數：Ar 流量 60 sccm，壓力 3×10^{-3} torr，電流 2A）。

類鑽碳鍍膜濺鍍參數如 Table 1，各組參數鍍膜時間皆設定為 30 mins，在進行類鑽碳膜沉積之前，需要先開啟電漿輔助模組，再開啟磁控濺鍍電源進行鍍膜。另外在濺鍍類鑽碳膜之前，先於基材上沉積一層純鋯中介層改善鍍層與底材間之附著性。

Table 1、濺鍍參數表

Specimen number	Target C (A)	Target Zr (A)	Ar (sccm)	C ₂ H ₂ (sccm)	Substrate Bias (V)	Plasma Enhanced
#1	3	0.5	60	5	40	Off
#2	3	0.5	60	5	40	On
#3	3	0.5	60	10	40	On
#4	3	0.5	60	15	40	On
#5	3	0.5	60	20	40	On
#6	3	0.5	60	25	40	On

Note: Zr layer: Ar 60 sccm, time 5 mins, current 0.8A

2.2.4 膜厚分析

膜厚分析先矽晶片進行類鑽碳鍍膜，並以 SEM 電子顯微鏡觀察矽晶片破裂之截面區域，搭配 EDS 元素檢測獲得鍍膜之厚度資訊。

2.2.5 附著性試驗

使用 Rockwell 壓痕試驗機，並依據壓痕試驗規範(VDI 3198 standard 1991) 進行鍍膜附著力之測試。

三、結果與討論

3.1 鍍膜速率分析

鍍膜厚度經由 SEM 分析矽晶片截面區域顯微影像，並以 EDS 輔助確認鍍層成份為 C 元素，整理各參數之鍍膜厚度，並計算鍍膜速率數值，詳細數據如 Table 2 所示。

Table 2、鍍膜速率表

Specimen number	Film Thickness (μm)	Deposition Rate ($\mu\text{m/hr}$)
#1	0.26	0.52
#2	0.89	1.78
#3	1.01	2.02
#4	1.13	2.26
#5	1.55	3.10
#6	1.97	3.94

由 Table 2 之結果可知，在電漿輔助模組開啟的狀況下，#2 參數相較於沒有開啟的#1，其鍍膜速率提昇了三倍以上(from $0.52 \mu\text{m/hr}$ to $1.78 \mu\text{m/hr}$)，顯示電漿離子密度之提昇的確可增進類鑽碳膜之鍍膜速率。Fig 2 為 C_2H_2 流量與鍍膜沈積速率之關係圖，由圖中可觀察到，隨著通入之乙炔氣體流量的增加，對類鑽碳膜厚度與速度有大幅的提昇作用，#6 參數最高可達到 $1.97 \mu\text{m}$ 之膜厚以及 $3.94 \mu\text{m/hr}$ 之鍍膜速率(如 Fig 3 所示)。

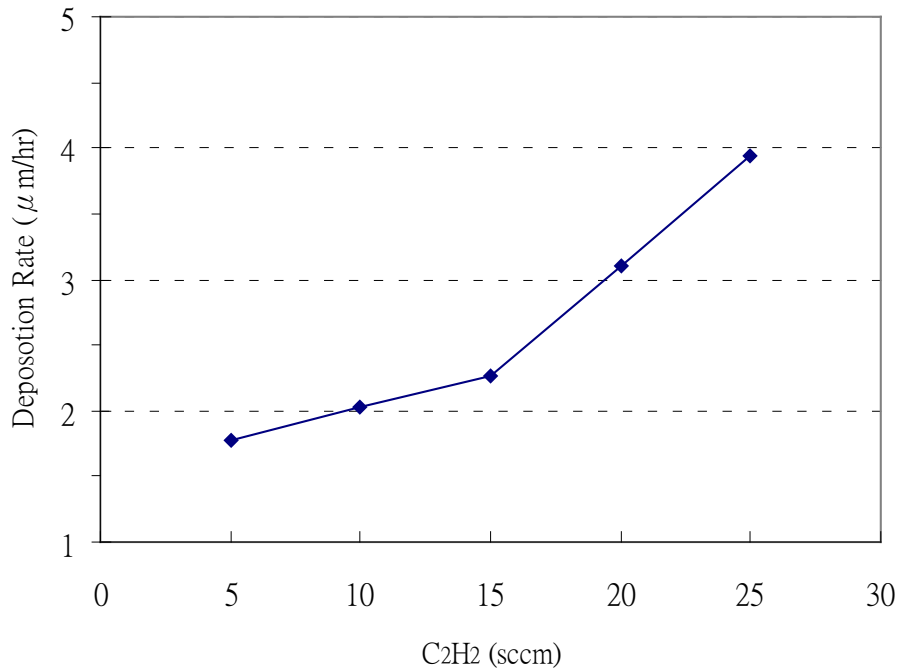


Fig 2、#5 鍍膜 cross-section 之 SEM 顯微照片

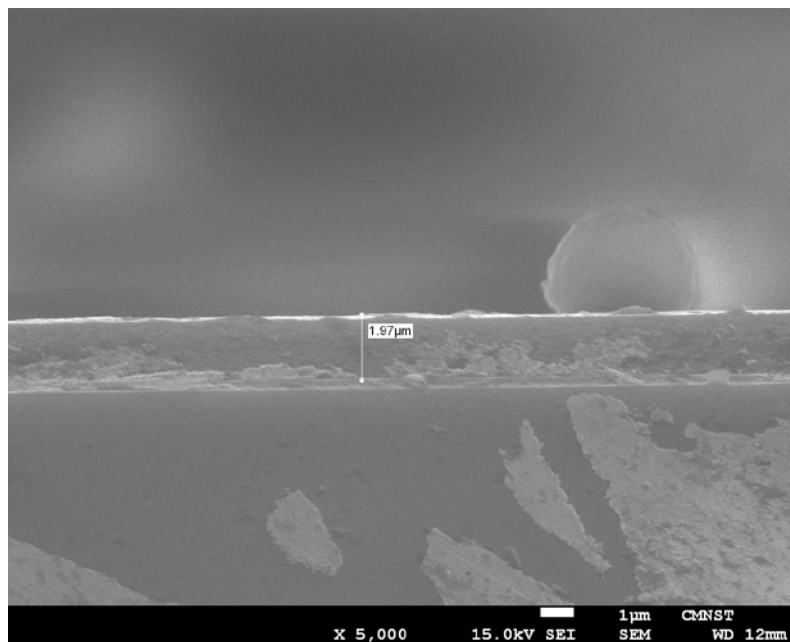


Fig 3、#6 參數鍍膜 cross-section 之 SEM 顯微照片

3.2 鍍膜附着力分析

附着力分析使用洛式硬度機之鑽石錐，施加 150kgf 之荷重於鍍膜基材上，並於光學顯微鏡下觀察壓痕邊緣之破裂形態，以裂紋及鍍膜的破裂程度來評斷附着力，共分為 HF1~HF6 六種級別，HF1 最優，HF6 最差。

Table 3、壓痕試驗數據表

Specimen number	Film Thickness (μm)	Adhesion Level (HF1~HF6)
#1	0.26	HF3
#2	0.89	HF2
#3	1.01	HF3
#4	1.13	HF3
#5	1.55	HF3
#6	1.97	HF4

Table 3 為濺鍍參數表中規劃的 6 組不同的類鑽碳鍍膜參數試片之壓痕試驗測試結果，由表中結果可得知使用電漿輔助沉積模組可獲得附著力 HF2~HF4 附著力等級之鍍層，且膜厚、鍍膜速率的提昇會略為降低鍍膜之附著力，但仍在可接受的範圍內(\geq HF4)。

四、結論

類鑽碳鍍層具有優異的機械磨潤、磨耗特性，若是可以提昇其鍍膜速率，同時保持、或改善其機械、光、電性質，在許多的工業領域上，將會有更多新穎的應用產生。

由實驗結果可知，使用電漿輔助沉積模組增加電漿離子密度，可提昇鍍膜速率三倍以上，且乙炔氣體流量的增加，對類鑽碳膜厚度與速度有大幅的提昇作用，#6 參數最高可達到 $1.97\ \mu\text{m}$ 之膜厚以及 $3.94\ \mu\text{m/hr}$ 之鍍膜速率。使用電漿輔助沉積模組可獲得附著力 HF2~HF4 附著力等級之類鑽碳鍍層。

五、參考文獻

- [1] C. Chouquet, J. Gavillet, C. Ducros, F. Sanchette, Effect of DLC surface texturing on friction and wear during lubricated sliding, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) pp.367–371.
- [2] Jari Koskinen, Unto Tapper, Peter Andersson, Simo Varjus, Jukka Kolehmainen, Sanna Tervakangas, Wolfgang Buss, Friction reduction by texturing of DLC coatings sliding against steel under oil lubrication, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) pp.3794–3797.
- [3] A.K. Gangopadhyay, P.A. Wolernmet, M.A. Tamor, W.C. Wassell, “Amorphous hydrogenated carbon films for tribological applications I. Development of moisture insensitive films having reduced compressive stress”, *Tribol. Int* 30(1977) pp.9-18.
- [4] J.B. Johnson, “Contribution of Thomas A. Edison to Thermionics.” *American Journal of Physics*, 28, 9, (1960) pp.763-773.