

# 乙炔流量對 Si-DLC 薄膜機械性質影響之研究

楊玉森<sup>1†</sup> 羅安成<sup>1‡</sup> 鍾佳良<sup>1</sup>

<sup>1</sup>國立高雄第一科技大學機械與自動化工程系

## 摘要

本研究利用非平衡磁控濺鍍在 SKH51 高速鋼表面上濺鍍 Si-DLC 薄膜，主要是要探討乙炔流量對 Si-DLC 薄膜機械性質之影響。實驗固定參數為中頻電源(矽及碳)靶電流 1.5 安培、直流電源(碳)靶電流 3 安培、基材偏壓 60 伏特、基板治具轉速 9 rpm、基板偏壓頻率 100 千赫之、離子轟擊電壓-300 伏特。改變乙炔流量，從 0~10 sccm 為變數進行實驗。實驗結果由 Raman 分析得知，此薄膜中同時含有 SiC 與 Si-DLC 結構。在機械性質部分，當乙炔流量逐漸上升時，磨耗率由原本的  $1.43\text{E-}05 \text{ (mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$  降低為  $1.30\text{E-}07 \text{ (mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ ，其耐磨耗性可提高 99 倍，而硬度從 Hv4037 降低為 Hv2905。

關鍵字：非平衡磁控濺鍍、Si-DLC 薄膜、乙炔流量

## abstract

This study investigates the acetylene gas flow rate effect on mechanical properties of Si-DLC film, prepared by unbalanced magnetron sputtering process. The fixed process parameters are Si and C target current at 1.5 A by middle ratio frequency power generator, direct current on target at 3A, bias voltage of substrates at -60 V, rotation speed of substrate holder at 9 rpm, substrate pulse frequency at 100 kHz and ion beam voltage at -300 V in heating stage. The acetylene gas flow rate varied from 0 to 10 sccm. The experimental results of Raman specification analysis show that SiC and Si-DLC structures were both existence in silicon carbide films. Additionally, the results show that the wear rate of films decreases from  $1.43\text{E-}5$  to  $1.30\text{E-}7 \text{ (mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$  with the increase of acetylene gas flow rate, i.e. 99 times than initial condition. Nevertheless, the hardness of films decreases from Hv<sub>10g</sub> 4037 to Hv<sub>10g</sub> 2905. It reveals that the films exhibit more wear resistance property.

Key word: unbalanced magnetron sputtering process · Si-DLC thin film · acetylene flow rate

## 一、前言

類鑽碳 (Diamond-like Carbon, DLC) 薄膜的特徵有：高硬度、優越的耐磨耗性、表面平滑、摩擦係數小、耐腐蝕性優、近紅外光區的透光率佳以及絕緣性良好等，一般應用在刀具鍍膜、切削工具及生醫工件上，其優越的特性可以提升工具的壽命，以降低生產的成本，但 DLC 最大的缺點在於，薄膜應力過大，因此附著力不好。近年來許多文獻將過渡金屬摻入 DLC 薄膜，例如：Ti、Zr、W 等，形成含金屬之薄膜(Me-DLC)來降低薄膜內應力過高導致附著力不好之問題，但 Me-DLC 薄膜因為金屬偏軟，因此當應力下降的同時，薄膜的硬度也會隨之下降，無法兼顧有高硬度低磨耗之特性。

矽與碳同屬於元素週期表中的同族元素，且 SiC 有相當強得鍵結能力，因此將 Si 摻入 DLC 中，形成 Si-DLC 時，預期會因為其特性相近且 Si 原子半徑比 C 大，導致薄膜硬度不會因乙炔通入應力釋放過大而導致硬度過低，並且保留有 DLC 的低磨耗特性。

本研究利用非平衡磁控濺鍍法於高速鋼(SKH51)上披覆 Si-DLC 薄膜，製程中添加反應性氣

體乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 並改變乙炔流量, 從 0 ~10 sccm 為變數, 使實驗由一般濺鍍轉變為反應性濺鍍, 對 Si-DLC 鍍膜之硬度與耐磨耗性進行探討。此研究由於機械及摩擦性質的提升, 進而降低損耗成本。

## 二、實驗方法

### 2.1 實驗配置

本研究使用非平衡磁控濺鍍系統, 靶源配置如 Fig.1 所示, 共四組靶源, 其中編號 1 為矽靶, 編號 2、3、4 為碳靶, 本實驗使用直流電源(DC)及中頻電源(MF)兩種電源供應器, 其中中頻電源接在編號 1、3 靶, 編號 2、4 靶接在直流電源, 使矽及碳靶同時濺鍍, 製程中添加反應性氣體乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)進行反應性濺鍍 Si-DLC 薄膜, 並改變乙炔流量, 從 0 ~10 sccm 中每 2 sccm 為變數, 使實驗由一般濺鍍轉變為反應性濺鍍, 並固定其他參數為 Si&C 靶電流 1.5A、C 靶電流 3A、基板偏壓 60V、基板治具轉速 9 rpm、頻率 100 kHz、離子轟擊電壓-300V。實驗參數如 Table.1 所示。實驗中控制濺鍍時間為 2 小時, 以確保薄膜厚度約為 1.7~2 μm。

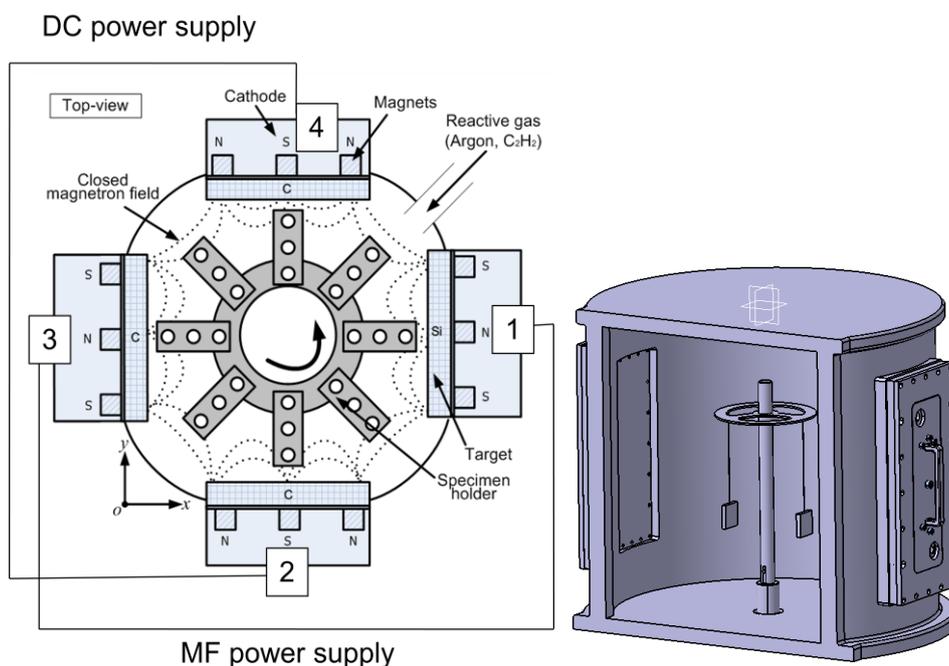


Fig.1、Experimental equipment (a)top view(b) Three-dimensional map

Table1、 Experimental Parameters

實驗控制因子	最佳化參數
A.乙炔流量	0、2、4、6、8、10 sccm
B.中頻電源(Si&C)靶電流	1.5 A
C.直流電源(C)靶電流	3 A
D.基板偏壓	60 V
E.基板治具轉速	9 rpm
F.頻率	100 kHz
G.離子轟擊電壓	300 V

註：工作距離(即基板到靶面的距離) 9 cm、氬氣流量 35 sccm

## 2.2 薄膜特性檢測

利用FUTURE-TECH FM-700微硬度計進行鍍膜硬度量測，使用維克氏壓痕器為正四稜錐形的金剛石壓頭，其相對面夾角為 $136^\circ$ ，加壓荷重為10 g，持壓時間為10秒，並利用 B. Jonsson 提出的薄膜真實硬度轉換公式[8]計算。

磨耗試驗係利用球對盤磨耗試驗機（Ball-on-disk wear tester），對磨球採用AISI 52100軸承用鉻鋼球，試驗在室溫無添加任何潤滑劑下進行對磨，其磨耗條件為施加荷重5N、迴轉半徑10 mm、滑移速度0.3 m/s、磨耗距離為1000 m，以量測薄膜與對磨材間的摩擦係數，並利用3D輪郭儀量測斷面面積，掃描探針為尖端 $45^\circ$ 之鑽石探針，掃描速率為 $30 \mu\text{m/s}$ ，量測其磨耗軌跡並計算磨耗體積及磨耗率，其中磨耗體積之算式如式1.1所示，磨耗率則為評量薄膜耐磨耗性之重要參考依據，計算方式為單位磨耗長度及單位荷重下之磨耗體積[9]。

$$V = 2\pi RA$$
$$= \pi \left[ r + (\bar{x} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{3y_{i+1} + |y_i - y_{i+1}|}{6y_{i+1} + 3|y_i - y_{i+1}|} \Delta x) \right] \cdot \sum_{i=1}^{n-1} (y_i + y_{i+1}) \Delta x \quad (1.1)$$

其中  $V$  為體積， $R$  為質心半徑， $A$  為不規則形狀面積。

利用機台型號 HITACHI TM-1000 的掃描式電子顯微鏡拍攝磨耗試驗所產生之磨耗軌跡，電子光源為鎢陰極，成像訊號為背向散射電子(BSE)，使用加速電壓為 15KV，表面放大倍率為 60 倍，並使用義守大學 Hitachi-4700 之 FE-SEM 量測薄膜厚度及成分分析。

利用 HORIBA JOBIN YVON (HR-800) Micro Raman/PL 微光致螢光拉曼光譜儀來判斷薄膜中之 SP2 和 SP3 鍵結，本研究設定擷取拉曼散射的遷移波數 Range 為  $700\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 、Confocal hole 為  $200\mu\text{m}$ 、objective 為 100X，時間為 10 sec、laser 強度 633。

## 三、結果與討論

### 3.1 機械性質

Table.2 為薄膜機械性質表，當實驗中開始通入反應性氣體乙炔時，薄膜的硬度會下降，根據圖 Fig.2 中可以看出硬度從 40GPa 下降到 28GPa，其原因為，當乙炔通入實驗中，乙炔中的 H 原子會取代 SiC 中  $\text{sp}^3$  結構邊上的 C 原子及解離後的 C 原子因溫度而結合成  $\text{sp}^3$  結構形成 DLC 薄膜，而造成薄膜的應力釋放，因此硬度下降，根據 Fig.3 中可以看出，當乙炔流量逐漸上升時，薄膜硬度會漸漸下降而磨耗率也漸漸的變好，為了進一步確認乙炔中矽含量造成的影響，因此透過 EDS 進行檢測，由 Fig.4 可以發現當沒有通乙炔時，Si 含量達 43.04%，而當乙炔流量為 10 sccm 時，Si 含量僅剩下 21.8%，其原因為當乙炔流量越高時，Si 靶表面反應越緻密，因此透過 Ar+撞擊出的 SiC 就會越少，而轉換為 Si-DLC 的部分就會變多，當乙炔流量達飽和點(8 sccm)後，Si 靶呈現靶中毒現象，因為 Si 含量下降趨勢漸緩，接近一個平衡的狀態，從實驗數據中可以發現，當乙炔流量達飽和點時，磨耗率最低可以降到  $1.30\text{E-}07 \text{ (mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ ，且硬度然保有約 Hv3000 左右，Fig.5 為乙炔流量逐一因子之磨耗軌跡圖，根

據圖中可以發現，當乙炔流量逐漸增加時，磨耗軌跡明顯的越來越窄，且刮損越少，當乙炔流量達 10 sccm 時，表面經過磨耗後，由於磨損不明顯，並無法從 SEM 正確判斷其磨耗的軌跡，跟原始參數做比較磨耗率由原本的  $1.43\text{E-}05$  ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 降低為  $1.30\text{E-}07$  ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )，其耐磨耗性提高約 99 倍，而硬度從 Hv4037 降低為 Hv2905，判定此薄膜參數即：乙炔流量 8 sccm、中頻電流 1.5A、C 靶電源 3A、基材偏壓 60V、基板治具轉速 9 rpm、頻率 100 kHz、離子轟擊電壓-300V，為 Si-DLC 薄膜中具有高硬度低磨耗率特性之薄膜。

Table.2 乙炔流量逐一因子實驗薄膜性質表

組別	硬度 (Hv)	磨耗率 ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	沉積速率 ( $\mu\text{m/hr}$ )
1	4037±277	1.43E-05	0.85
2	3499±253	8.04E-07	0.99
3	3818±207	1.01E-06	0.94
4	3153±86	2.79E-07	0.98
5	2905±230	1.30E-07	1.21
6	2894±197	1.71E-07	1.03

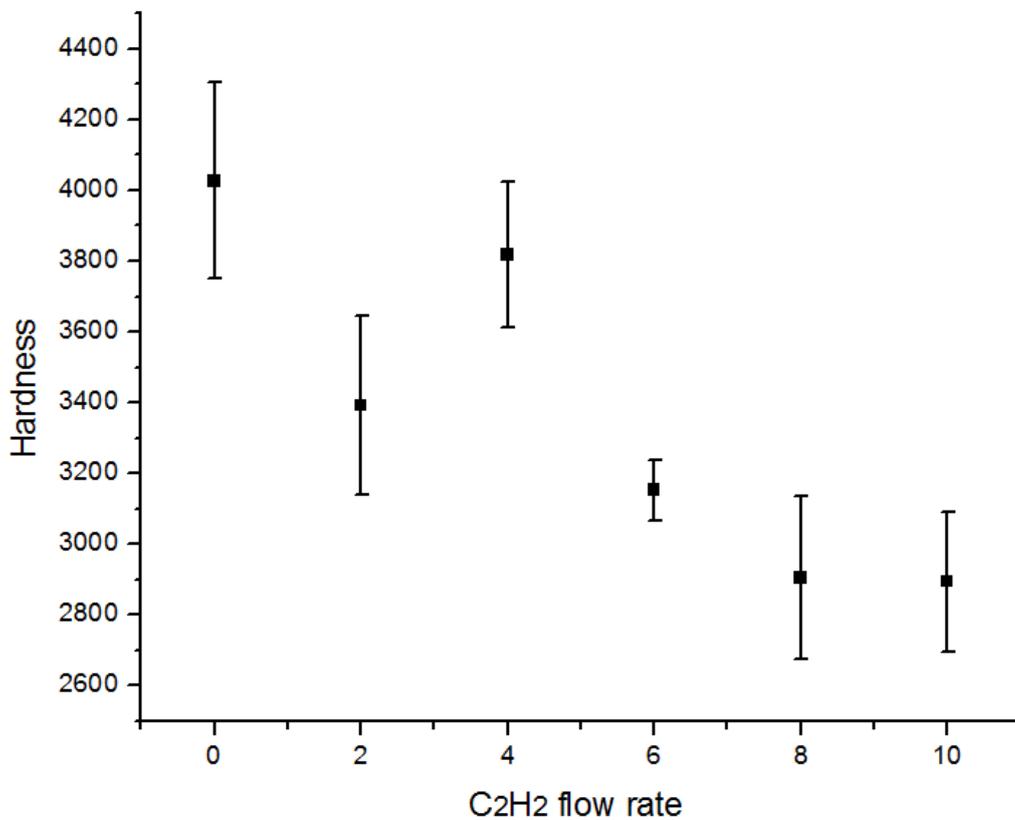


Fig.2 乙炔流量逐一因子硬度分布圖

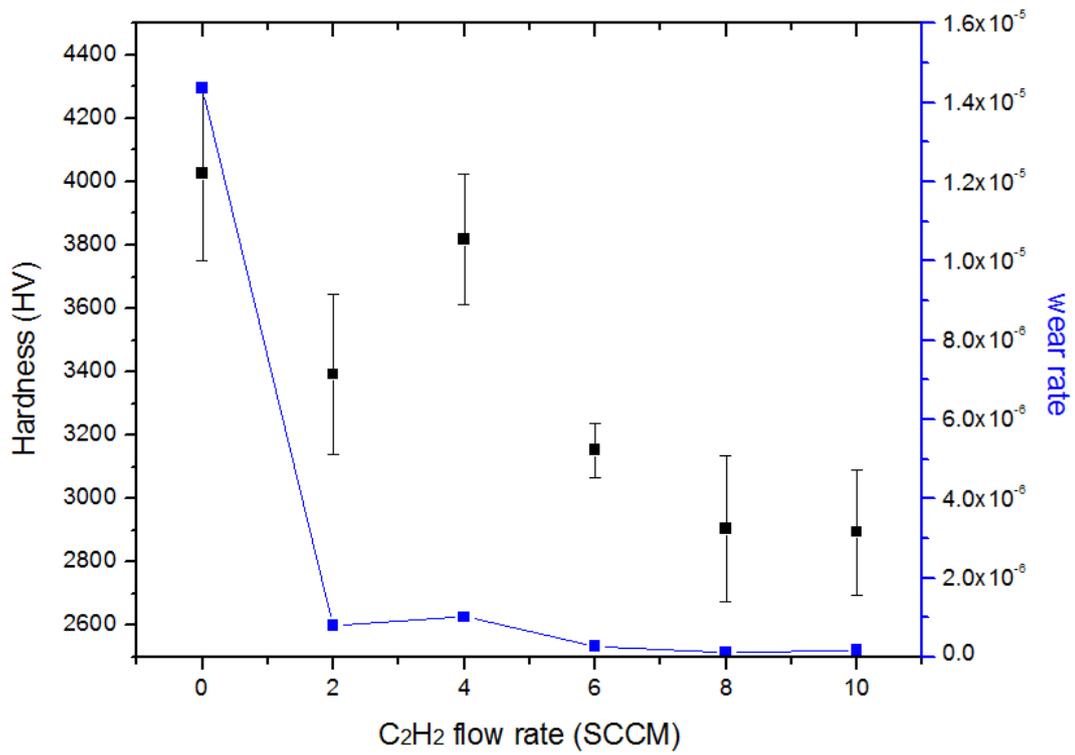


Fig.3 乙炔流量逐一因子硬度及磨耗率分布圖

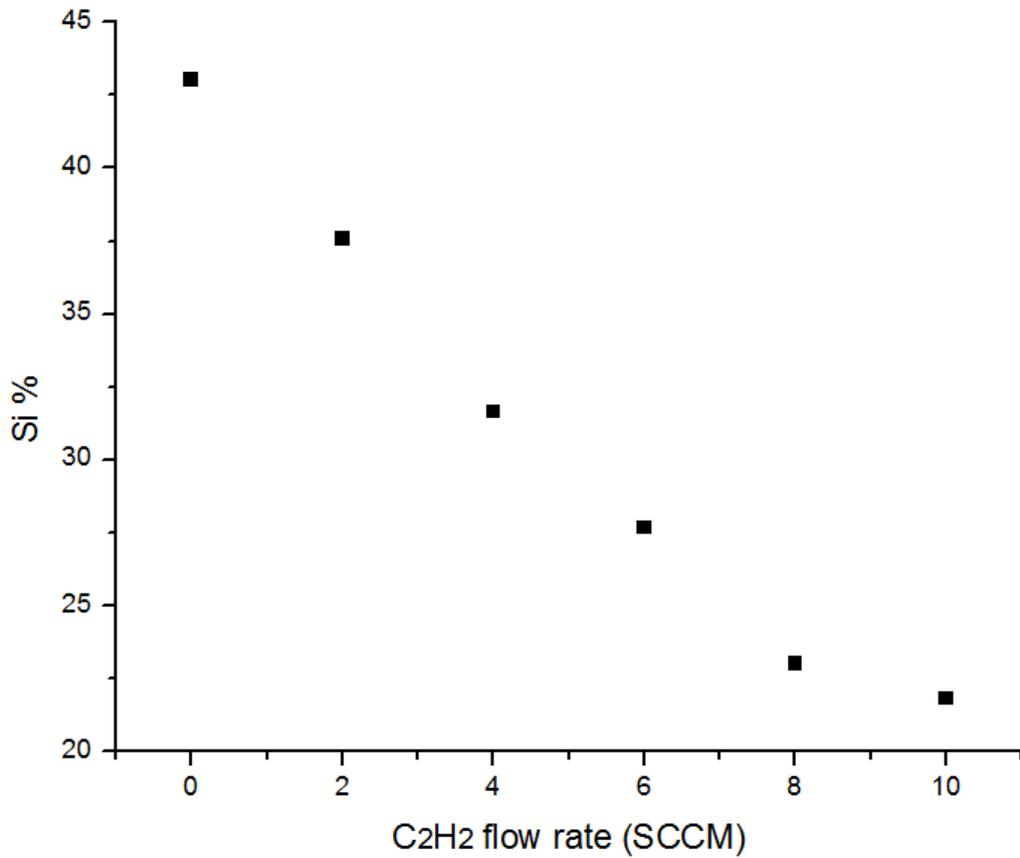


Fig.4 乙炔流量逐一因子 Si 含量圖

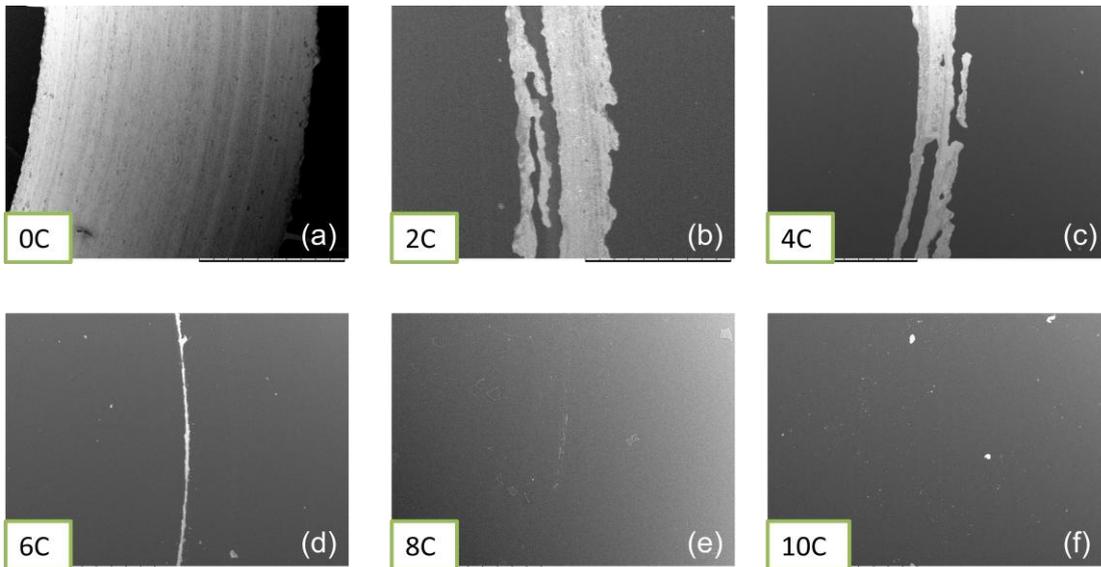


Fig.5 乙炔流量逐一因子磨耗軌跡圖；(a) 0 sccm,(b) 2 sccm,(c) 4 sccm, (d) 6 sccm.(e) 8 sccm,(f) 10 sccm

### 3.2 鍵結性質分析

Fig.6 為拉曼分析圖，經由文獻中了解，DLC 薄膜是經由 C 原子以  $sp^2$  及  $sp^3$  鍵結混合而成，而  $sp^3$  鍵結在拉曼分析中對應之波長為  $1350cm^{-1}$ (D band)， $sp^2$  鍵結對應之波長為  $1580cm^{-1}$ (G band)，當乙炔流量為 0 sccm 及 2sccm 時，薄膜呈現的是  $sp^3$  的 C 鍵結，而 4 sccm 到 10 sccm 的薄膜就很明顯的都有出現  $sp^2$  及  $sp^3$  的波長，所以薄膜結構為 DLC 結構，並且於波長  $1180 cm^{-1}$  及  $1500cm^{-1}$  處，也發現有 C 原子的其他鍵結，根據[8]中說到 SiC 鍵結中 1s 及 2p 分別會出現在  $766cm^{-1}$  及  $965cm^{-1}$ ，本實驗之薄膜中也含有 SiC 的鍵結

Fig.7 為拉曼圖經由高斯分解後，其中可發現，當乙炔含量低時(0~2 sccm)，拉曼圖中並沒有出現 G band，僅有出現 D band，而當乙炔流量高於 4 sccm 時，均有出現代表 DLC 薄膜的 D band 跟 G band，並且根據拉曼分解圖中可發現本實驗之薄膜均含有波長  $1180 cm^{-1}$  及  $1500cm^{-1}$  的 C 雙鍵鍵結，因此根據此薄膜均含有此 4 種 C 鍵結，判定此薄膜為 DLC 薄膜，根據[7]中說到，拉曼分析圖中波長  $1180 cm^{-1}$  及  $1500cm^{-1}$  處所形成的 C 鍵結為 C=C 雙鍵的線性鍵結。

Fig.6、拉曼分析圖

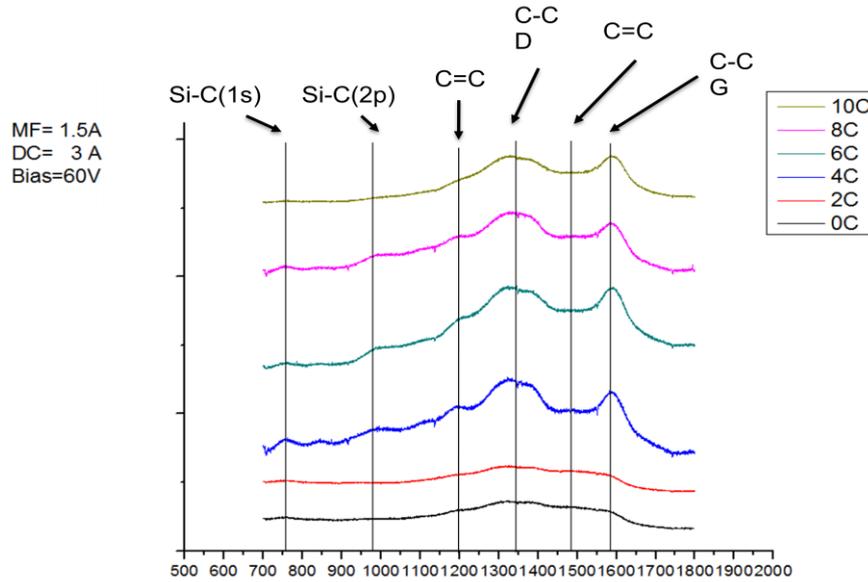
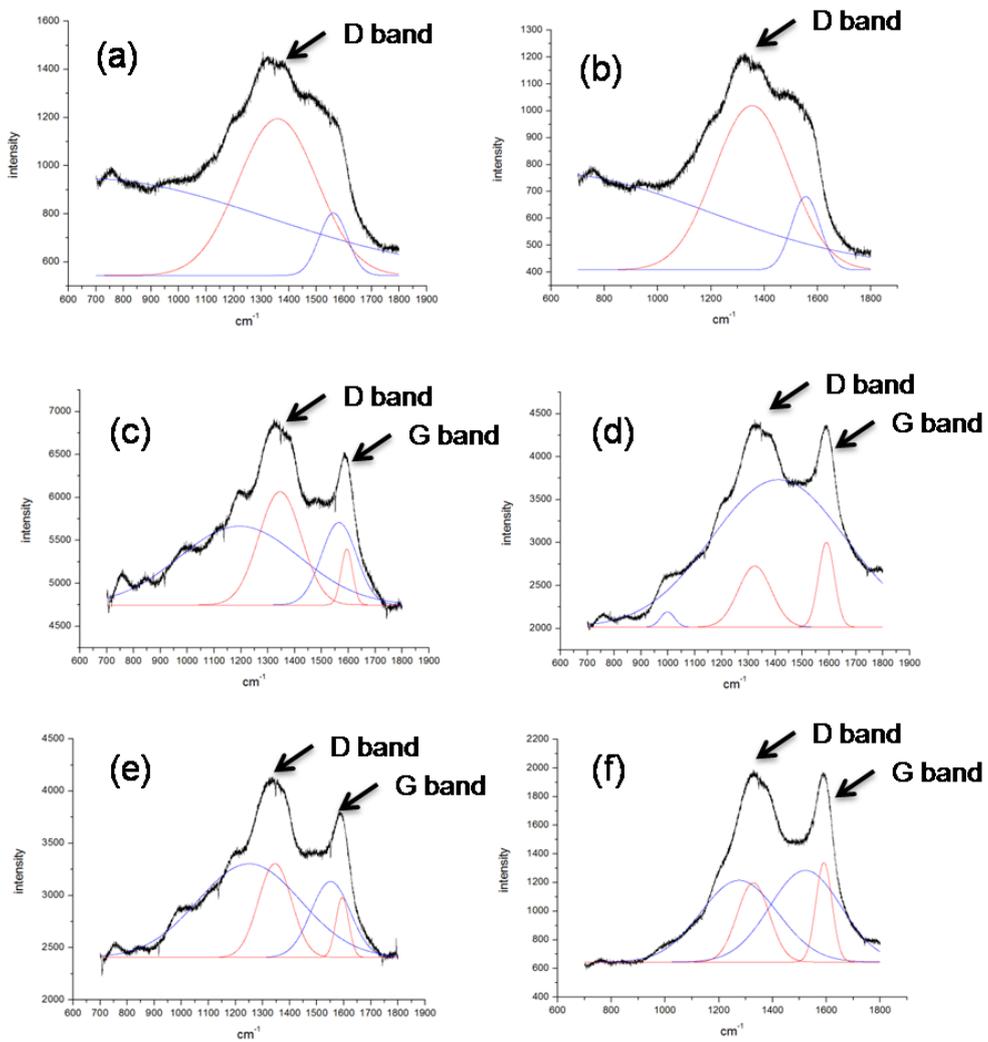


Fig.7、高斯拆解拉曼分析圖



#### 四、結論

本研究利用非平衡磁控濺鍍於 SKH51 高速鋼表面上濺鍍 Si-DLC 薄膜，主要是要探討乙炔流量對 Si-DLC 薄膜機械性質之影響。所得結論如下：單一改變乙炔流量，從 0~10 sccm 為變數，當乙炔流量逐漸上升時，磨耗率由原本的  $1.43\text{E-}05$  ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 降低為  $1.30\text{E-}07$  ( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )，其耐磨耗性提高約 99 倍，而硬度從 Hv4037 降低為 Hv2905，因此判定此薄膜參數即：乙炔流量 8 sccm、中頻電流 1.5A、C 靶電源 3A、基材偏壓 60V、基板治具轉速 9 rpm、頻率 100 kHz、離子轟擊電壓-300V，為 Si-DLC 薄膜中具有高硬度低磨耗率特性之薄膜。

#### 五、參考文獻

- [1] Donald M. Mattox, 1998, HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITIO (PVD) PROCESSING, Westwood, N.J. : Noyes Publication.
- [2] M.Van Stappen., 1995, State of the art fro the industrial use of ceramic PVD Coatings, Surface and Coating Technology, vol74-75, p.629~633.
- [3] Yucong Wang, 1997, A Study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life, Surface and Coating Technology, vol.94-95, p.60~63.
- [4] J.A.Thornton,1974,Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings.Journal of Vacuum Science Technology.Vol.11,p.666-670.
- [5] R.D. Bland, G.J. Kominiak, D.M. Mattax, 1984, Journal of Vacuum Science Technology, A2(4), p.671.
- [6] R.Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, 1984, Revised Structure Zone Model for Thin Films Physical Structure.Journal of Vacuum Science Technology, A2(2), p.671.
- [7] C. Srisang, P. Asanithi K. Siangchaew A. Pokaipisit P. Limsuwan, Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS, Applied Surface Science 258 (2012) p.5605 – p.5609.
- [8] K. Awazua,c,U, N. Sakudob, H. Yasuic, E. Sajid, K. Okazakie, Y. Hasegawaf,N. Ikenagag, K. Kandah, Y. Namboi, K. Saitohk, DLC films formed by hybrid pulse plasma coating (HPPC) System, Surface and Coatings Technology 136 (2001). p.172-p.175.
- [9] C. Jaoul O. Jarry P. Tristant T. Merle-Méjean , M. Colas , C. Dublanche-Tixier , J.-M. Jacquet, Raman analysis of DLC coated engine components with complex shape:Understanding wear mechanisms, Thin Solid Films 518 (2009)p. 1475 – p.1479.
- [10] Y.N. Koka,T, P.Eh. Hovsepiana, R. Haaschb, I. Petrovb, Raman spectroscopy study of C/Cr coatings deposited by the combined steered cathodic ARC/unbalanced magnetron sputtering technique, Surface & Coatings Technology 200 (2005) p.1117–p. 1122.
- [11] Kang-San Kim, Ki-Bong Han, Gwiy-Sang Chung, Analysis of mechanical properties of N2 in situ doped polycrystalline 3C-SiC thin films by chemical vapor deposition using single-precurs or hexamethyildisilane, Physica B 405 (2010) p.513–p.516.