

類鑽石薄膜技術在模具上之應用 Diamond-like carbon film technology in mold applications

王俊堯
Chun-Yao Wang

旭鼎奈米科技股份有限公司 總經理
General manager, Creating Nano-Technology Inc.

摘要:

類鑽石為混合有 sp^2 及 sp^3 鍵結的非結晶性材料，它具有與鑽石相似的性質，如硬度高、摩擦係數低、抗腐蝕及導熱性佳等。與鑽石相比，它可以在較低溫甚至室溫下合成，而且具有原子級的表面平滑度、非常容易脫膜之低表面能、非常低的摩擦係數和製造成本低等優點，因此非常適合應用在各式模具在抗腐蝕、抗磨耗的保護層上，以提高模具的精密度及使用壽命，是目前最優秀的模具保護層。

然而鑽石薄膜應用在模具上需克服壓縮應力大、附著力差及高溫熱穩定性等難題，方能使其發揮優異的效能。藉由中間鍍層的設計得以將應力分散並提高薄膜的附著力，成功的將類鑽石薄膜被覆在鋼、銅、鋁合金等模具上。

另外，添加金屬或非金屬元素如 Ti、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ru、Fe、Co、Ni、Al、Cu、Au、Ag、N、F 等可以降低類鑽石膜的內應力、提高類鑽石膜的耐溫性、改善膜的光學性質和導電度等。

類鑽石薄膜具有耐磨耗、抗腐蝕、平滑度高、脫膜性佳等優越特性，使得其可以應用在塑膠射出模具、銅、鎂、鋁合金沖壓模具、粉末冶金模具、光學模具、精密模具、封裝模具、模具滑動零件等。

本文將介紹類鑽石薄膜成長機制、應用瓶頸及解決方法，並以自行開發之電漿技術合成出附著力佳、耐磨耗之類鑽石薄膜。並實際量測類鑽石膜之各項性質及應用的情形，以提供業者參考。

關鍵字：類鑽石薄膜、模具、磨耗、表面被覆

Abstract:

Diamond-like carbon (DLC) films consisting of sp^2 and sp^3 carbon are structurally amorphous. DLC films have extremely high hardness, low friction coefficients, corrosion-resistance and high thermal conductivity, similar to those of diamond films. On the other hand, DLC films have advantages over diamond films including low temperature depositions, e.g. at room temperature, atomic level smoothness, very low surface energy for easy mold release and low manufacture cost and large area growth. Therefore, DLC films are by far the best tribological coatings in improving the precision and lifetime of the molds as protection coating layers.

However, DLC films suffer from the high compressive stress, low adhesion and thermal instability problems. By modifying the film structures with dopants like Ti, Nb, Ta, Cr, Mo etc., the film stress and hardness can be controlled. Besides, by inserting the interfacial layer, the adhesion of DLC films on various molds including steel, copper, and aluminum alloy substrates can be greatly improved for real applications.

By a combination of various advantages including abrasion-resistance, corrosion-resistance and easy mold-releasing, DLC films can be used for various molds including optical component

molds, precision molds, packaging molds, hot-pressing dies, etc.

Here, the technology in growing high quality DLC films including high adhesion, surface smoothness and abrasion resistance will be presented. And the successful and potential applications of DLC films in industry will be discussed.

Keyword: diamond-like carbon films, molds, wear resistance, surface coatings

一、前言

類鑽石薄膜為含 sp³ 鍵之非結晶碳膜，它有很高的硬度、化學惰性、特殊的光學特性。類鑽石薄膜可以廣泛的應用在保護性鍍膜上，例如光學視窗、磁性儲存硬碟、生醫及微機電元件等。本文將介紹類鑽石薄膜的特性、成長機制、應用瓶頸及解決方法，並以自行開發之電漿技術合成出附著力佳、耐磨耗之類鑽石薄膜。並實際量測類鑽石膜之各項性質及應用的情形，以提供業者參考。

二、類鑽石薄膜特性

類鑽石(Diamond-Like Carbon, 簡稱 DLC)薄膜為碳原子及少量之氫原子鍵結組成之非晶質(沒有結晶)薄膜，由於原子直徑小且排列非常緻密，單位體積共價鍵結之數目較多，使其成為硬度僅次於鑽石之材料。為達化學上之穩定，消除表面之懸空鍵，薄膜表面之原子常以雙鍵之形式存在。碳-碳雙鍵是非常穩定的結構，因此類鑽石薄膜之表面反應性低(較不沾黏)，摩擦係數小，非常適合應用在模具或其他需要耐磨耗的地方。另外由於類鑽石薄膜為非結晶態，很容易可以在基材上沉積非常平滑之薄膜，非常適合於光學或鏡面模具表面被覆。又，類鑽石薄膜之化學穩定性極佳，可以耐酸鹼，因此非常適合應用在具腐蝕性之環境下。最後由於類鑽石薄膜在室溫就可以製得，因此在製備類鑽石膜之過程中不會因為熱變形造成模具之損壞。茲將類鑽石薄膜的特性整理如下：

- 高硬度(extreme hardness)，2000~5000kg/mm²。
- 耐腐蝕性佳 (chemical inertness)。
- 表面平滑 (smooth surface)。
- 摩擦係數小 (low friction coefficient)。
- 低表面能 (low surface energy)。
- 膜緻密度高 (high density)。
- 電絕緣性佳 (high electrical resistivity)。
- 熱傳導性佳 (high thermal conductivity)。
- 生物相容性佳 (biocompatibility)。
- 抗磨耗性佳 (high wear resistance)。
- 可透 IR 及可見光 (transparent in IR and visible range)。

- 能在低溫下成長 (low temperature deposition)。

類鑽石膜的性質常會因成長方法、成長條件的不同，而會有很大的差異性。而製備類鑽石膜之方法有很多種，但還是以物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)法為主。硬膜的選擇除了類鑽石膜之外，還有鑽石薄膜、c-BN、TiN、及現在大家還在努力開發的 C₃N₄ 等。但常常會受到成長方法或基材的限制，而無法蒸鍍，如鑽石薄膜只能在具有其晶格常數 (lattice constant) 大小接近的基材上沉積，而 c-BN、TiN 等硬膜則需要在高溫下成長，故常會受基材不能耐高溫的限制。但類鑽石膜有個最大的好處，其以 PVD 的方法，可在低溫下輕易製備出符合高硬度和高附著力之要求。表一、圖 1 為各種硬質膜性質的比較。圖 2 為常用硬膜之磨擦係數比較。

三、類鑽石膜於模具上的應用

如上所述，很明顯可以看出類鑽石薄膜確實有許多非常優良的性質。因此，類鑽石薄膜可應用的領域也是非常的廣泛，下面就列舉幾項：

1. 在模具上之應用

類鑽石薄膜具高硬度、耐酸鹼、表面平滑、低磨擦係數、易脫模、耐磨耗、熱導性佳、低溫製程等特性，因而遠比其它材料更適合應用在模具的保護上，增加模具使用壽命達 2-10 倍。又類鑽石膜鍍在模具上可協助散熱，改善模流性質、增加脫膜性、成型率及複製率，縮短製程時間、提昇產品良率、並減少拆模及清模的時間及次數。

類鑽石薄膜適合可以應用在：

- 塑膠射出模具(含精密及光學模具)。
- 塑膠加纖射出模具。
- 沖壓模具。
- 粉末冶金模具。
- 鋁擠型模具。

2. 在切削工具上之應用

許多具延展性的金屬或合金，在切削時容易沾黏刀具，高溫時更與刀具反應造成加工困難，工具壽命減短。像這類的刀具在鍍上類鑽石膜後可以解決問題。被覆類鑽石膜的刀具適合用來加

工鋁/鎂鋁合金、銅合金、鉛合金、陶瓷、碳化鎢、含碳材料(石墨、塑膠及複合材料、橡膠)等。由於碳原子會溶到鐵系材料內，因此不適合用來加工含鐵、鈷、鎳等材料。

3.在光學鏡片上之應用

應用在眼鏡鏡片、相機鏡頭、鍍、硫化鋅等紅外線材料、飛彈彈頭等紅外線光窗，可防止刮傷。

4.在電腦資料儲存之應用

類鑽石薄膜被覆在光碟、硬碟上，能預防磁碟腐蝕，避免刮傷。

5.在封裝上之應用

因為類鑽石膜非常緻密，用在元件的封裝保護上可以阻隔水氣、氧氣。類鑽石膜的高熱傳導性佳，應用在電子及光電元件的封裝上，可以幫助熱傳，將元件因操作過程而產生之熱快速導掉，延長元件使用壽命。

6.在生醫材料上之應用

由於類鑽石有極佳的生物相容性，不會引起血栓，故可應用在生醫材料上，如人工關節(髖關節、膝關節、手肘)、心臟瓣膜、手術用的解剖刀及血導管、胃管、呼吸管等。

7.在化學藥品貯存之應用

可在化學藥品貯藏槽之內壁鍍上類鑽石膜保護層，避免貯藏槽被腐蝕而破裂。

8.在散熱方面之應用

類鑽石膜的熱傳導性佳，應用在電子及光電元件的封裝或散熱元件，可以幫助熱傳，將元件因操作過程而產生之熱快速導掉，延長元件使用壽命。

9.在親疏水特性上的應用

藉由製程改變，可以調整類鑽石膜表面成為親水性或疏水性，除了應用在鏡片防霧處理，亦可應用在散熱用熱管內熱交換面的被覆，以提高熱傳效率。另外，將其被覆於射出成型模具上，可以改善模流性質、增加脫膜性、成型率及複製率，縮短製程時間、提昇產品良率、並減少拆模及清模的時間及次數。

10.其他應用

類鑽石膜抗磨耗、抗腐蝕特性之應用：如噴嘴、眼模、射出機螺桿等。類鑽石膜抗磨耗、潤滑特性之應用：如剎車線、軸承、滑軌、軸承鋼珠、傳動機件等。

四、類鑽石膜之製備

一般所用來成長類鑽石膜的系統如下：

1. 磁控濺鍍法 (magnetically sputtering method)

2. 離子蒸鍍法 (ion plating method)

3. 電弧離子蒸鍍法 (arc ion plating)

4. 電漿輔助化學氣相沉積法 (plasma-enhanced chemical vapor deposition)

以上方法，無法在此詳細介紹，有興趣的讀者可參閱[1]。以上各種方法各有其優缺點，其最終的目的是要克服類鑽石膜的內應力問題、附著力的問題、底才支撐度等問題。使類鑽石能在基材上有很優良的附著，增加其應用性。

當然也有一些新的方法陸續被業界、學界研究著。要達到改善內應力及附著力的目的有兩個方向可以嘗試，一為從類鑽石膜本身著手，加以改質，使此類鑽石改質膜本身就於底材黏著力很好，且應力又小，進而使其在底材上附著力提升。另一個方向可以從漸進層著手。尋找一漸進層使其與底材及類鑽石的附著力均不錯者，且又可吸收類鑽石膜的應力者，那麼將之介於底材與類鑽石膜中間，應可解決附著力的問題。至於底才支撐力的問題，不管是直接鍍類鑽石改質膜或者是鍍它種材質的漸進層在鍍類鑽石膜，其硬度一定要漸進，也就是由底材本身的硬度一直漸進增加到最終一層的類鑽石之硬度。

五、類鑽石膜應用上的技術瓶頸

類鑽石膜雖有上述優點，但在應用上也遭遇到的許多技術瓶頸，可歸納成以下幾點：

- (1) 類鑽石膜之內應力 (internal stress)

類鑽石膜之所以具有相當大之內應力，主要原因是與其成長機構有關(參圖 3)，類鑽石膜成長時需要高能的碳離子撞擊，當高能量的碳離子撞擊進基板或薄膜中會使膜中已有的鍵結扭曲，且此高能的離子嵌進膜中，就直接與鄰近原子發生鍵結，即鄰近有什麼原子就鍵結什麼原子，沒有機會作表面遷移，故形成一個結構非常複雜且交鏈程度 (cross-linking) 非常嚴重之類鑽石。此時的類鑽石膜中的 sp^3 立體鍵結結構與膜之內應力愈益增加，而形成一非常不穩定之結構。所以，在當外力作用時，就會造成類鑽石膜不是容易破裂，就是容易剝落。

- (2) 類鑽石膜之熱穩定性 (thermal stability)

通常類鑽石膜之熱穩定性不佳，主要原因是在溫度過高的過程中，不論是含氫或不含氫的類鑽石膜的結構會開始發生改變，一般類鑽石膜只能耐到 400°C 左右。隨著溫度增高，含氫的類鑽石膜開始脫氫形成 $\text{C}=\text{C}$ 鍵結，不含氫的類鑽石膜也開始斷鍵形成 $\text{C}=\text{C}$ 鍵結，當高溫再持續， $\text{C}=\text{C}$ 鍵結開始聚合成芳香環，芳香環再進一步石墨化成石墨。此即為石墨化過程。如上述，高溫

會使膜中鍵結改變，將失去類鑽石原有的性質。
(3) 底材支撐度

當我們在一些較軟的基材上成長一層硬膜，都有底材支撐度的問題，即基板本身的硬度較硬膜軟太多，就算是鍍上一層很硬的薄膜，此薄膜也會在一些外力的作用下，因基板的變形量太大，使得薄膜本身無法承受此變形量而破裂，若是再加上附著力不好，此剝落的硬膜其對磨耗的壞性更大。

(4) 在鋼材上鍍類鑽石保護膜，因其在鋼材上的黏著力不佳，又配合上類鑽石膜本身應力就大，致使類鑽石膜在鋼材上附著行為不好。

(5) 當類鑽石膜作為光學保護膜時，則須注意其成長方法與成長條件。因在不同的方法與條件下，類鑽石膜性質的差異很大，如膜中的 sp^2 石墨群 (graphite cluster) 的大小多寡，將會使得類鑽石膜有不一樣的光學性質。

六、類鑽石改質膜

類鑽石有上述的應用瓶頸，一些研究單位就在類鑽石膜中添加不同之金屬元素，如 Ti、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ru、Fe、Co、Ni、Al、Cu、Au、Ag 等，結果發現，添加這些金屬元素後之類鑽石膜 (Me-C:H)，有明顯的降低膜之內應力。添加金屬原子之所以會產生這些結果，可能是摻雜之金屬取代了原先碳及氫的位置，改變了類鑽石膜之鍵結方式，或者在膜中自己形成鍵結的網路 (network)，使得內應力降低。除了摻雜不同金屬元素產生 Me-C:H 外，尚有摻雜非金屬元素，如 N、F 等來改變類鑽石膜之鍵結方式。例如添加矽 (Si) 原子，因矽僅存在 sp^3 之鍵結，故膜內 sp^2 的鍵結會因碳或氫被矽原子取代而減少，使得平面化之結構降低，致使鍵結扭曲不再，膜之內應力也相對降低。

在改善類鑽石膜熱穩定性方面，一些研究單位就在類鑽石膜中添加 Si 或 Zr，所做出來的類鑽石改質膜，可耐熱到 600°C 以上而不發生石墨化。

除此之外，類鑽石膜也有人針對其 Optical band gap，或 electrical resistivity 的改變來改質，藉由加入不同的元素如 Ti、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ru、Fe、Co、Ni、Al、Cu、Au、Ag 等金屬元素或 N、F 等非金屬元素及不同的含量來調整 Optical band gap，或 electrical resistivity，可改變類鑽石透光性質和導電度，使其適用在光學、光電和電子領域。

在應力的消除方面，也有人於鍍膜過程中，先鍍中間層 (interlayer)，再鍍類鑽石膜，則可消

除膜與基板間因熱膨脹係數相差過大，或者是當膜在受外力時，會因基板變形量過大，而導致應力之產生，最後造成薄膜的破壞或剝離。而中間層的種類，就必須視基板材料與所要沉積薄膜的種類不同，而有所差異。如鍍類鑽石薄膜在刀具或模具等時，較常用的中間層有 Ti、TiN、TiC 或 CrN 等。這些中間層對於鋼鐵模具或刀具的應用極為重要，因碳和鐵會產生固溶體，所以類鑽石膜不能直接鍍在鋼材上，而需先鍍中間層。

筆者服務之公司基於此問題的解決上也投注很多的精力，研發出高密度電漿離子植入系統，並享有兩項專利，成功的以多層膜方式在各式鋼材上合成出附著力良好耐磨耗之類鑽石薄膜，其所鍍的類鑽石膜奈米壓痕測硬度可達 3000~5000Hv，如圖 4 所示。水滴接觸角量測結果，接觸角可達 132°，顯示其類鑽石膜之表面能非常低，如圖 5 所示。刮痕測試 (量測膜的附著力)，達 100 牛頓以上，如圖 6 所示。並成功的應用於光碟射出模具 (使用壽命由 30 萬模次提高至 200 萬模次)、光學鏡面射出模具、封裝模具等 (如圖 7 所示)。目前所使用的類鑽石膜製程，從頭至尾 (含中間層的製備) 皆在低溫下完成，並採用無塵技術，因此無模具變形或針孔的問題，所鍍的類鑽石膜表面平滑、緻密、硬度高、摩擦係數低，而附著力佳。

以上只是一些原則上的分享，隨著類鑽石膜在業界的需求越來越重要，要解決以上的問題，除了要有材料科學的相關知識外，電漿物理、及電漿化學等知識也是不可或缺的重要工具！

七、結論

類鑽石具有與鑽石相似的性質，如硬度高、摩擦係數低、抗腐蝕及導熱性佳等。與鑽石相比，它可以在較低溫甚至室溫下合成，而且具有原子級的表面平滑度、非常容易脫膜之低表面能、非常低的摩擦係數和製造成本低等優點，因此非常適合應用在各式模具在抗腐蝕、抗磨耗的保護層上，以提高模具的精密度及使用壽命，是目前最優秀的模具保護層。

然而鑽石薄膜應用在模具上需克服壓縮應力大、附著力差及高溫熱穩定性等難題，方能使其發揮優異的效能。

八、參考文獻

1. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.

2. F. Jansen, et al., Journal of Vacuum Science Technology, A3 (1985) 605.

3. DR. JM. Albella, Aplicaciones mecanicas de los recubrimientos.

九、圖表彙整

表一、各種常見硬膜的性質：

	鑽石 (diamond)	類鑽石薄膜 (DLC)	立方氮化硼 cubic BN	氮化鈦 TiN	碳化鎢 WC
密度(g/cc) 及顏色	3.51, 透明	1.89-2.0 透明至黑色	3.48 灰點	5.22 金黃色	15.63 灰色
硬度(kg/mm ²)	7000-10,000	900-3000	4100-7100	2000	2100
化學穩定性	穩定	穩定	穩定	可溶於熱氫 氟酸水溶液	可溶於氫氟酸+ 硝酸水溶液
熱穩定性及熱 膨脹係數	20 W/(cm.K) 4.8×10 ⁻⁶ °C ⁻¹		6 W/(cm.K) 5.6×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	9.35×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	a-5.0×10 ⁻⁶ c-4.2 ×10 ⁻⁶ °C ⁻¹
折射率	2.42	1.8-2.2	1.5-1.7		
能隙(eV)	5.5	2-3	3-5		
電阻率 (ohm-cm)	> 10 ¹⁶	10 ⁷ -10 ¹³	> 10 ¹¹	26×10 ⁻⁶	19.2+0.3 ×10 ⁻⁶
晶体結構	鑽石結構; sp ³ 鍵結	非晶質 sp ³ + sp ² 鍵結	鑽石結構; sp ³ 鍵結	岩鹽結構 Rocksalt structure	六方晶体結構
熔點(°C)	3550		3000 °C昇華	2930	~2870

表二、類鑽石(石)膜應用在模具上有非常優異之性質：

性質	相關應用
硬度高	模具或工具不易磨損
摩擦係數低	不易磨損、容易脫膜，提高 模具或工具之使用壽命
耐酸鹼	保護模具，使不會被腐蝕
非常平滑	提高光學精準度、容易脫模
低溫製程	模具不會變形

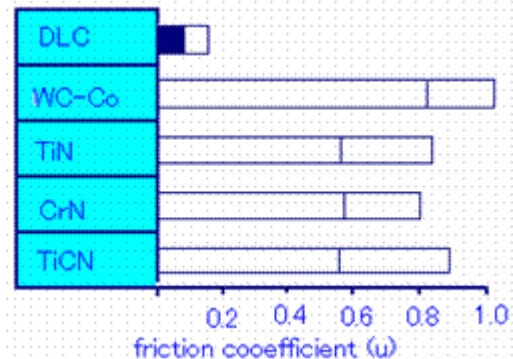


圖 2. 常見硬質薄膜磨擦係數比較。

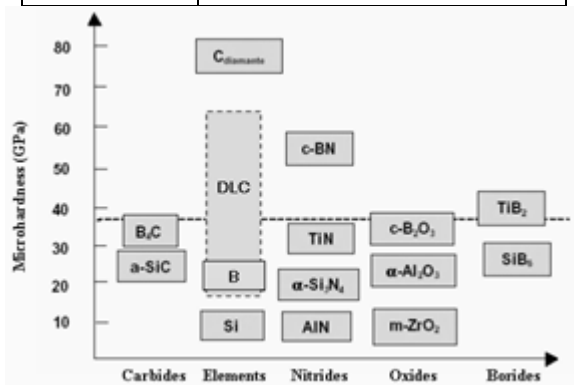


圖 1. 各種硬質膜硬度比較。

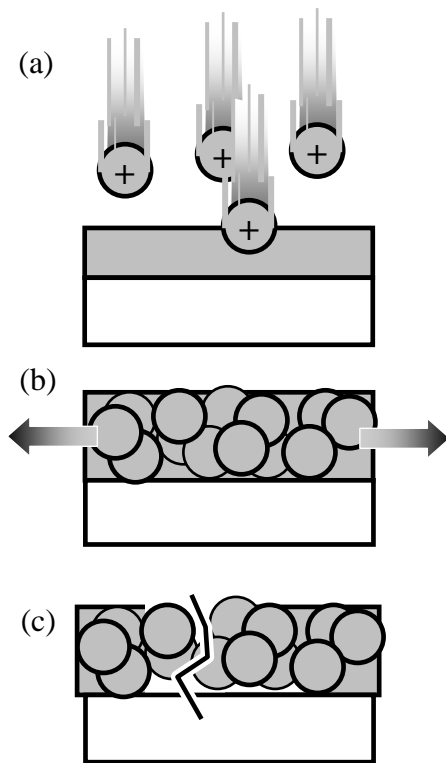


圖 3. 類鑽石膜成長機構，(a) 高速碳原子衝擊鑲埋至膜內，造成類鑽石膜有極大的壓縮應力 (b)、(c) 應力釋放時造成薄膜剝離。

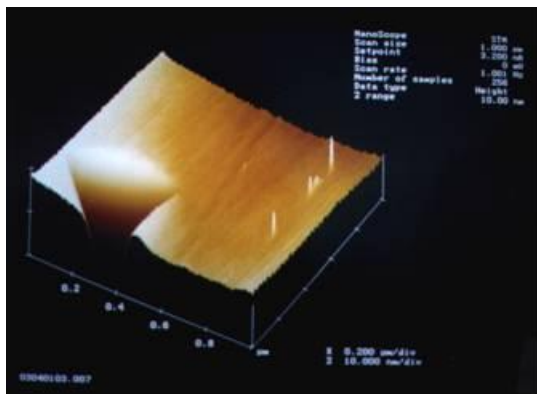


圖 4. 奈米壓痕測式

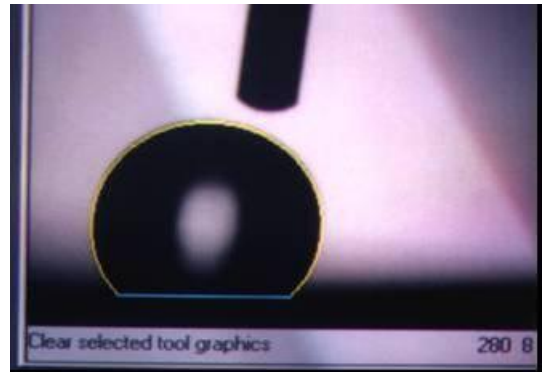


圖 5. 水滴接觸角量測

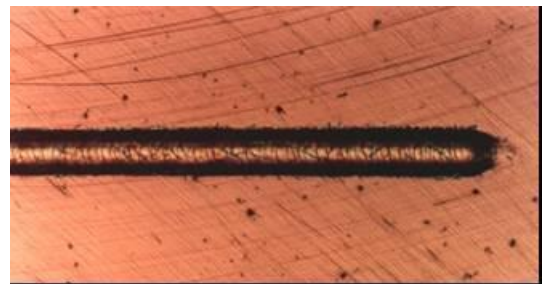


圖 6. 刮痕測試光學顯微照片

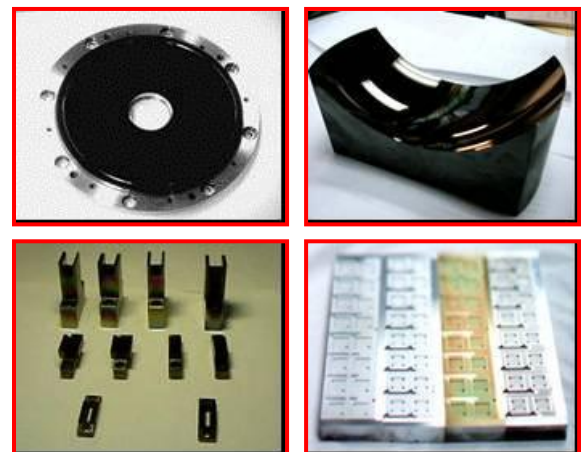


圖 7. 類鑽石薄膜被覆於模具上之應用。(a) 光碟模具，(b) 眼鏡模具，(c) 彎角沖切模具，(d) 封裝模具。