

## 鍍類鑽碳膜 304 不鏽鋼之磨耗性質研究

李國龍<sup>1\*</sup> 施嘉玲<sup>2</sup> 潘文峰<sup>3</sup>

<sup>1</sup>遠東科技大學創新設計與創業管理系

74448 台南市新市區中華路 49 號

<sup>2,3</sup>國立成功大學工程科學系

70101 台南市東區大學路 1 號

### 摘要

本研究以乙炔為主要的反應氣體，利用電漿輔助化學氣相沈積法製作類鑽碳薄膜披覆於於滑蓋手機的滑軌材料 304 不鏽鋼上，而其中所沉積的不同膜厚類鑽碳分別為：1、2 及 2.5 $\mu\text{m}$ 。實驗以 RCA 耐磨測試機、Rockwell 硬度實驗機、SRV 往復式磨耗試驗機和顯微拉曼光譜儀進行耐磨耗性、附著度、摩擦係數、磨耗壽命及拉曼 I(D)/I(G)比的試驗，並利用環境掃描式電子顯微鏡來觀察 304 不鏽鋼磨耗後的情況。實驗結果發現，鍍有類鑽碳膜比傳統銀或黑烤漆的 304 不鏽鋼有較低的摩擦係數、更高的耐磨耗性、更高的附著度及較佳的磨耗壽命。此外，由於 2 $\mu\text{m}$  類鑽碳膜的石墨化現象較嚴重，而使得鍍膜產生潤滑的效果，因而造成該膜厚的磨耗壽命比 2.5 $\mu\text{m}$  鑽碳膜厚的磨耗壽命更高。

**關鍵詞：**類鑽碳薄膜，304 不鏽鋼，耐磨耗性，摩擦係數，磨耗壽命。

## Abrasion Properties of Diamond-like Carbon Coating on 304 Stainless Steel

KUO-LONG LEE<sup>1\*</sup>, CHIA-LING SHIH<sup>2</sup> and WEN-FUNG PAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Innovative Design and Entrepreneurship Management, Far East University

No. 49, Chung Hua Rd., Hsin-Shih, Tainan County 74448, Taiwan, R.O.C.

<sup>2,3</sup>Department of Engineering Science, National Cheng Kung University

No.1, University Rd., Tainan City 70101, Taiwan, R.O.C.

### ABSTRACT

In this study, by using  $\text{C}_2\text{H}_2$  as the reaction gas, a plasma-enhanced chemical vapor deposition method was used to coat diamond-like carbon onto 304 stainless steel for use in cell phones. Three thicknesses of the diamond-like carbon film were examined : 1, 2 and 2.5  $\mu\text{m}$ . An RCA wear resistance machine, Rockwell hardness testing machine, SRV reciprocating wear-testing machine, and a Raman spectrometer were used to conduct wear-resistance, adhesion, coefficient-of-friction, wear-life, and I(D)/I(G) ratio tests. In addition, an environmental scanning electron microscope was

used to observe the abrasion of the 304 stainless steel. The experimental results showed that the 304 stainless steel with diamond-like carbon coating had a lower coefficient of friction, higher wear resistance, higher adhesion, and longer wear life. In addition, a lubricating effect was observed because of severe graphitization of the 2- $\mu\text{m}$  diamond-like carbon film. Therefore, its wear life was higher than that of the 2.5- $\mu\text{m}$  diamond-like carbon film.

**Key Words:** Diamond-like Carbon Film, 304 Stainless Steel, Abrasion Resistance, Coefficient of Friction, Abrasion Life.

## 一、前言

在科技普及的時代，3C 產品幾乎成了最熱門的產業之一，再不斷要求創新下，除了多功能與方便性為基本要素外，求新求變更是一門重要的學問。而現今手機設計越來越薄且方便性與外觀性也越來越重視，所以在手機上需要就是一種創新，從直板式、折疊式、旋轉式衍生至滑蓋式手機。滑蓋式手機的優點是在於可將手機顯示螢幕與控制元件做重疊設計，在螢幕尺寸方面便可增大，外型也較具有時尚感。然而，在滑蓋手機內的 304 不鏽鋼的滑軌由於耐磨性不夠，所以若在長期使用下，常常會因為磨耗的影響，造成滑軌表面的磨損，使其手機無法正常運作而送修，這不僅造成使用者困擾，也使得該產品的聲譽受到損傷，因此如何提升滑蓋手機滑軌的磨耗壽命，是手機廠商相當重視的研究課題。

類鑽碳膜 (diamond-like carbon film) 是一種介於石墨與鑽石之間特性的材料，同時具有石墨 ( $\text{sp}^2$  鍵) 與鑽石 ( $\text{sp}^3$  鍵) 鍵結的非晶質 (amorphous) 碳膜，而其中含鑽石相結構遠高於石墨相結構，因此擁有相當多近於鑽石的特性。但若進一步細分，可分為含氫類鑽碳膜 (hydrogenated diamond-like carbon film) 與非含氫類鑽碳膜 (hydrogenated-free diamond-like carbon film)。含氫類鑽碳膜又稱為非晶質碳氫膜 (amorphous hydrogenated carbon film)，簡稱爲 a-C:H，其結構多為非晶質與微晶粒等。另一種為非含氫類鑽碳膜又可稱為非晶質碳膜 (amorphous hydrogenated-free carbon film)，簡稱爲 a-C，其結構有單晶、複晶、微晶與非晶質等[9,11, 15]。類鑽碳在各種硬質薄膜中在高硬度且具優良耐磨耗性及低摩擦係數與耐強酸強鹼等特性的硬質薄膜，其很多特點與鑽石類似，現今應用於生醫材料及光學方面等各領域極為受到重視 [1,2,6-8,10, 12-14,16-18]。

類鑽碳成膜技術是在 1971 年由科學家 Aisenberg 與

Chabot 首先利用離子束沉積法研究開發出來[4]，並且造就往後數十年的研究熱潮。隨著時代科技的進步，類鑽碳膜的批覆方法已有相當的進展且多元化，而技術的種類更是琳瑯滿目。而不同的製程方式所鍍出的類鑽碳膜會有不同的特性，一般常使用的製作方式包括有：磁控濺鍍法 (Magnetron Sputtering)、雷射沈積法 (Laser Ablation)、離子束沈積法 (Ion Beam Assisted Deposition)、脈衝式真空陰極電弧法 (Pulsed Vacuum Arc Discharge)、電子迴旋共振化學氣相沈積法 (Electron Cyclotron Resonance, ECR)、電漿輔助化學氣相沈積法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 等方式。

本實驗研究係以乙炔為主要的反應氣體，使用電漿輔助化學氣相沈積法為製程的方法，將手機滑軌材料 304 不鏽鋼表面覆蓋一層類鑽碳薄膜，再利用不同的實驗儀器試驗，希望能了解鍍類鑽碳薄膜 304 不鏽鋼的耐磨耗性、附著度、摩擦係數、磨耗壽命，同時也將傳統所使用黑色及銀色烤漆進行比較。此外，本研究也考慮三種類鑽碳膜厚分別為 1、2 及 2.5 $\mu\text{m}$ ，同時也進行上述相關特性的實驗測試，以了解膜厚對相關上述特性的影響。

## 二、實驗方法、試件及步驟

電漿輔助化學氣相沈積法在成長薄膜的過程中化學反應發生，故屬於「化學氣相沉積」，特別之處是在於電漿的存在。電漿可促進反應氣體分子的分解、化合、激發、和解離的程度，並促進反應活性基團的生成，因而降低反應沉積的溫度範圍，使得原本需要在高溫進行的反應過程得以在低溫實現。由於只需高真空，可以大量且快速地在基板上沉積，成本較低，適合工廠大量生產。而原料是氣相，所以更均勻的沈積於基板，其中反應氣體在電磁場中獲得能，化學反應就在電漿體中迅速地進行，高能電子撞擊反應物氣體分子，使之激發並電離，產生化學性質很活潑的自由基團。另外離子撞擊底材表面，產生更活潑的表面結構，加快了化

學反應[3]。



圖 1. RCA 耐磨測試機



圖 2. Rockwell 硬度實驗機

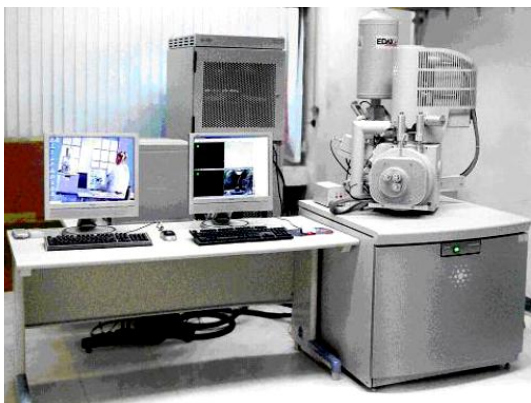


圖3. 環境掃描式電子顯微鏡

本實驗的類鑽碳膜是以乙炔為主要的反應氣體，使用電漿輔助化學氣相沈積法方式製作，將手機滑軌材料 304 不鏽鋼表面批覆一層類鑽碳膜，再利用 RCA 耐磨測試機、Rockwell 硬度實驗機、SRV 往復式磨耗試驗機、環境掃描式電子顯微鏡和顯微拉曼光譜儀觀察耐磨耗性、附著度、摩擦係數、磨耗壽命及拉曼 I(D)/I(G)比。實驗步驟如下：

- (一) 製作樣本：製作 304 不鏽鋼底材樣本。
- (二) 初步檢查：利用電子顯微鏡觀察底材樣本外表是否有缺陷。
- (三) 鍍膜：利用電漿輔助化學氣相沈積法將類鑽碳鍍膜於 304 不鏽鋼上，其中考慮三種不同膜厚分別為 1、2 及 2.5 $\mu\text{m}$ 。
- (四) 實驗：利用 RCA 耐磨測試機（圖 1）、Rockwell 硬度實驗機（圖 2）、SRV 往復式磨耗試驗機（圖 3）、環境掃描式電子顯微鏡（圖 4）和顯微拉曼光譜儀（圖 5）進行相關的實驗。
- (五) 整理結果：根據各實驗裝備所測試的結果，整理出耐磨耗性、附著度、摩擦係數、磨耗壽命及拉曼 I(D)/I(G) 比。



圖 4. SRV 往復式磨耗試驗機



圖 5. 顯微拉曼光譜儀

### 三、實驗結果與討論

RCA 耐磨測試機 (圖 1) 係以固定粗糙度的捲帶摩擦紙，並加上一定重量的壓力 (一般設定在 175g) 於受測試的產品表面，然後給予一定的速度捲動摩擦紙。由實驗結果得知，鍍  $1\mu\text{m}$  類鑽碳薄膜的 304 不鏽鋼其耐磨耗性與現有製程的黑色烤漆相比，有非常顯著的改善。圖 6 顯示，鍍  $1\mu\text{m}$  類鑽碳膜的 304 不鏽鋼試片在 100、300、500、700 至 1100 圈時 RCA 耐磨測試機仍未磨耗出 304 不鏽鋼底材，但塗黑色烤漆的 304 不鏽鋼試片在 RCA 耐磨測試機於 20、25、30、50 至 100 圈中，在第 30 圈便已磨耗出 304 不鏽鋼底材，如圖 7 所示。



圖 6. 鍍  $1\mu\text{m}$  類鑽碳膜 304 不鏽鋼試片於 RCA 耐磨測試機上磨耗



圖 7. 塗黑色烤漆 304 不鏽鋼試片於 RCA 耐磨測試機上磨耗

壓痕實驗係利用 Rockwell 硬度機 (圖 2) 的圓頭鑽石錐，施加 150kgf 的荷重於鍍膜上，而當力量釋放移去後，圓頭鑽石錐會在試片表面上形成壓痕，在以壓痕邊緣的破裂形態來評估鍍膜的附著性。依據壓痕周圍的裂紋和鍍膜剝離的程度可分成五個等級如圖 8 所示，其中 A 等級表示鍍膜有最佳的附著性，而 E 等級表示最差的附著性。圖 9 為以環境掃描式電子顯微鏡 (圖 3) 所拍攝的壓痕實驗結果照片，由左至右順序分別為：黑色烤漆、銀色烤漆、 $1\mu\text{m}$  類鑽碳膜、 $2\mu\text{m}$  類鑽碳膜及  $2.5\mu\text{m}$  類鑽碳的 304 不鏽鋼試件，而壓痕等級由左至右分別為：E 等級、D 等級、A 等級、A 等級及 A 等級。這顯示類鑽碳膜的附著性皆為最佳的 A 等級，而烤漆的附著性皆為較差的 D 或 E 等級。

SRV 往復式磨耗試驗機 (圖 4) 係以鉻鋼球為上試件，以圓盤形的產品試件為下試件進行往復式磨耗試驗。其中的實驗參數為：荷重=10 N、衝程=1 mm、頻率=50 Hz。實驗結果顯示，所求得的摩擦係數分別顯示於圖 10-14，其中各實驗結果的摩擦係數分別求得為：黑色烤漆=0.8、銀色烤漆=0.69、 $1\mu\text{m}$  類鑽碳膜=0.17、 $2\mu\text{m}$  類鑽碳膜=0.13 及  $2.5\mu\text{m}$  類鑽碳膜=0.12。至於鉻鋼球對未鍍膜 304 不鏽鋼試片的摩擦係數為 0.8。表 1 中顯示實驗不同鍍膜材料的磨耗壽命，其中磨耗壽命係指以 SRV 往復式磨耗試驗機對烤漆或類鑽碳膜摩擦，以肉眼觀察當顯露出 304 不鏽鋼底材時的時間 (秒)。實驗結果顯示，摩擦係數越低則磨耗度就越低，磨耗壽命也就越高。

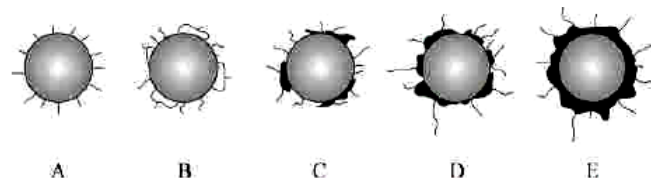


圖 8. 壓痕等級示意圖

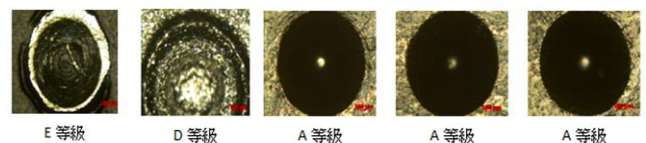


圖 9. 黑色烤漆、銀色烤漆、 $1\mu\text{m}$  類鑽碳膜、 $2\mu\text{m}$  類鑽碳膜及  $2.5\mu\text{m}$  類鑽碳膜的 304 不鏽鋼試片壓痕實驗結果

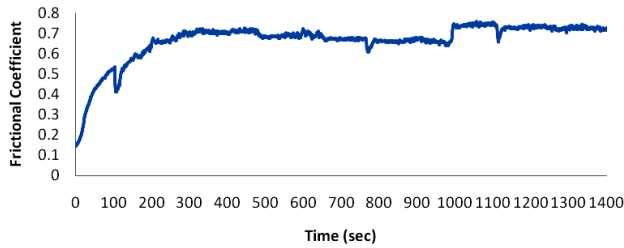


圖 10. 鍍黑色烤漆 304 不鏽鋼試片之摩擦係數與時間關係圖

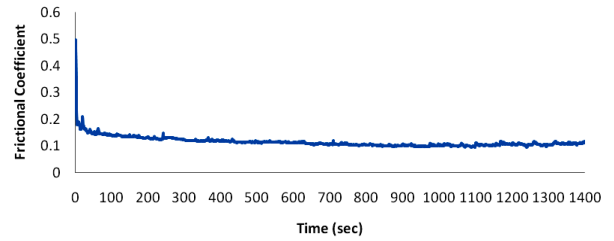


圖 14. 鍍 2.5µm 類鑽碳膜 304 不鏽鋼試片之摩擦係數與時間關係圖

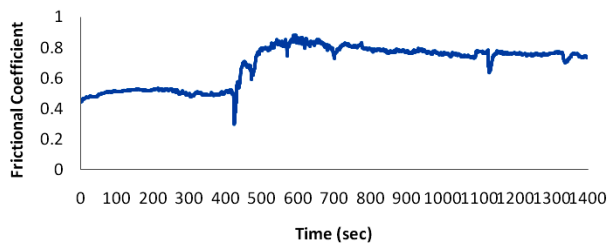


圖 11. 鍍銀色烤漆 304 不鏽鋼試片之摩擦係數與時間關係圖

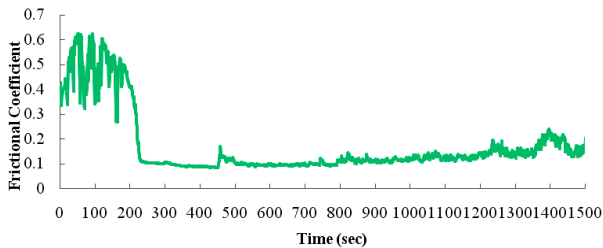


圖 12. 鍍 1µm 類鑽碳膜 304 不鏽鋼試片之摩擦係數與時間關係圖

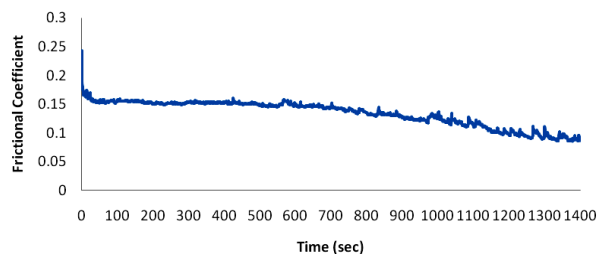


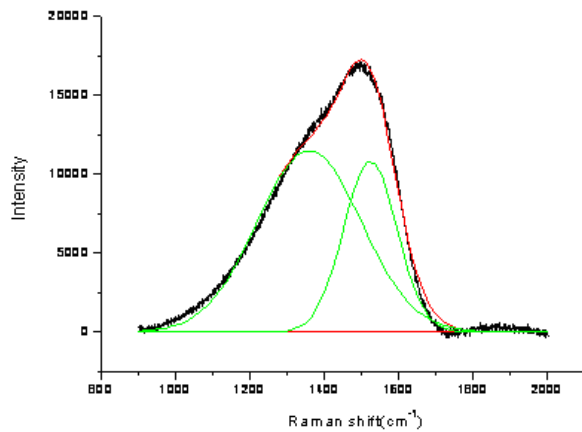
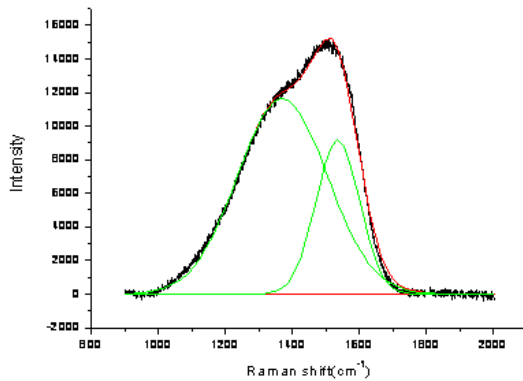
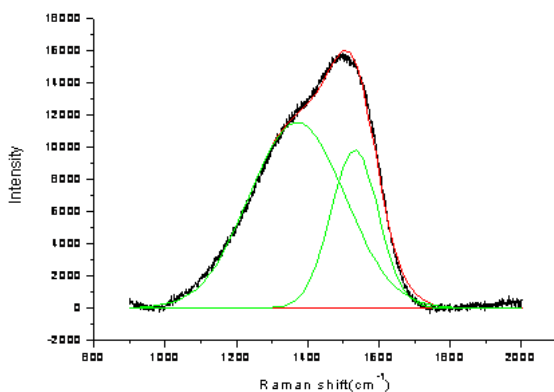
圖 13. 鍍 2µm 類鑽碳膜 304 不鏽鋼試片之摩擦係數與時間關係圖

表 1. 不同鍍膜材料之平均磨耗壽命表

鍍膜材料	平均磨耗壽命(秒)
黑色烤漆	112
銀色烤漆	493
1µm 類鑽碳膜	4755
2µm 類鑽碳膜	9504
2.5µm 類鑽碳膜	6110

顯微拉曼光譜分析類鑽碳薄膜，一般選用波長 514.5 nm 的綠光，因為拉曼光譜的譜線較細、重疊比較不嚴重，是一種很好的定性工具，所測得的圖形即為拉曼位移及相對強度的曲線。其中石墨構造  $sp^2$  的拉曼光譜波峰在 1350 及 1580  $cm^{-1}$  的位置各有一個波峰。而顯微拉曼光譜儀分析由兩個波峰的偏移位置來判斷鍍膜結構與鍵結變化的關係。

圖 15 至圖 17 分別顯示出鍍 1、2 及 2.5µm 類鑽碳膜拉曼光譜的波形分佈（紅-黑曲線），再經由高斯函數分析，將重疊的譜線分離開來，成為兩條具有波峰的曲線（綠色曲線）。其中一條定義為 D Band (Disordered Graphite-Like Structure)，由 C-C 鍵振動光譜所致，是由石墨結構中失序結構增加所造成；另一條為 G Band (Graphic Structure)，主要是在同一平面上的碳原子產生對稱性晶格振動導致。其中 G Band 波峰一般在 1560~1590  $cm^{-1}$  出現，而 D Band 波峰則在 1350~1360  $cm^{-1}$  [5]。根據 D Band 和 G Band 的波形曲線，可進行 I(D)量（較高綠色波形曲線的面積）與 I(G)量（較低綠色波形曲線的面積）的計算，並可求得 I(D)/I(G)比，經計算後 1、2 及 2.5µm 類鑽碳膜的 I(D)=I(G)比分別為：1.06、1.27 及 1.18。而該比值越大表示該膜厚的類鑽碳石墨化現象較嚴重，而該現象越嚴重會使得鍍膜產生潤滑的效果，因而造成 2µm 類鑽碳膜的磨擦係數較低，以致於其磨耗壽命也就較高。

圖 15. 1 $\mu\text{m}$  類鑽碳膜之拉曼光譜圖圖 16. 2 $\mu\text{m}$  類鑽碳膜之拉曼光譜圖圖 17. 2.5 $\mu\text{m}$  類鑽碳膜之拉曼光譜圖

#### 四、結論

本文係實驗探討鍍有類鑽碳膜的 304 不鏽鋼的抗磨耗相關性質，經由實驗結果發現，烤漆約 30 圈露出底材的耐

磨耗性，而類鑽碳膜約 1100 圈尚露出底材的耐磨耗性；烤漆皆為最差的 D 或 E 等級附著性，而類鑽碳膜皆為最佳的 A 等級附著性。烤漆的摩擦係數約為 0.7~0.8，而類鑽碳膜的摩擦係數約為 0.12~0.17；烤漆的磨耗壽命約為 100~500 秒，而類鑽碳膜磨耗壽命約為 4700~9500 秒。因此，鍍有類鑽碳膜比傳統銀或黑烤漆的 304 不鏽鋼有更高的耐磨耗性、更高的附著度、較低的摩擦係數及較佳的磨耗壽命。

此外，根據顯微拉曼光譜所求得  $I(D)/I(G)$  比顯示，2 $\mu\text{m}$  的厚度的值最高，也顯示該厚度的石墨化現象較嚴重，這使得膜表面能產生較多的潤滑的效果，也造成該厚度的磨耗壽命（約 9500 秒）較 2.5 $\mu\text{m}$  厚度的磨耗壽命（約 6100 秒）長，所以類鑽碳膜以 2 $\mu\text{m}$  的厚度為最佳的鍍膜厚度。

#### 誌謝

本文承宗皓科技股份有限公司提供研究經費，鍊鑽科技股份有限公司製作實驗試件，並於國立成功大學陳元方教授及微奈米科技研究中心實驗室進行相關的實驗測試，特此致謝。

#### 參考文獻

1. 宋健民、甘明吉、胡紹中、林逸樵、宋思齊（民 100），以 DLC 介面及鑽銅基材製造大功率的垂直 LED，工業材料，289，125-136。
2. 陳育堂、蔡聲鴻（民 99），類鑽碳薄膜散熱的應用與分析，德霖學報，24，255-264。
3. 謝健（民 91），電漿化學氣相沉積鈦-鋁-碳-氮系統奈米結構鍍層，國立成功大學材料科學及工程學系博士論文。
4. Aisenberg, S. and R. Chabot (1971) Ion-beam deposition of diamond-like carbon. *Applied Physics*, 42, 2953-2958.
5. Baba, K. and R. Hatada (2005) Preparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 196, 207-210.
6. Cui, W. G., Q. B. Lai, L. Zhang and F. M. Wang (2010) Quantitative measurements of  $\text{sp}^3$  content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface and Coating Technology*, 205, 1995-1999.
7. Czyniewski, A. (2009) Preparation and characterization of a-C and a-C:H coatings deposited by pulsed magnetron

- sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 203, 1027–1033.
8. Juna, Q., L. Jianbin, W. Shizhu, J. Wang and W. Li (2000) Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD. *Surface and Coatings Technology*, 128-129, 324-328.
  9. Kahn, M., M. Cekada, T. Schöberl, R. Berghauser, C. M. Christophauer, W. Waldhauser and E. Brandstätter (2009) Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by an anode layer source. *Thin Solid Films*, 517, 6502-6507.
  10. Kamiy, M., H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa and M. Kumagai (2009) Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties. *Vacuum*, 83, 510-514.
  11. Lin, Z., S. B. Lu, Z. J. Yu, M. Li, T. Y. Lin, D. C. Ba, C. K. Choi and I. S. Lee (2008) Effect of bias voltage on diamond-like carbon film deposited on PMMA substrate. *Surface and Coatings Technology*, 202(23-24), 5386-5389.
  12. Liu, F. X., K. L. Yao and Z. L. Liu (2007) Substrate bias effect on structure of tetrahedral amorphous carbon films by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 16(9), 1746-1751.
  13. Ni, W., Y. T. Cheng, A. M. Weiner and T. A. Perry (2006) Tribological behavior of diamond-like-carbon coatings against aluminum alloys at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3229–3234.
  14. Psyllaki, P. P., M. Jeandin, D. I. Pantelis and M. Allouard (2000) Pin-on-disk test of PE-CVD diamond-like carbon coatings on tool steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 130, 297-303.
  15. Robertson, J. (1992) Properties of diamond-like carbon. *Surface and Coating Technology*, 50(3), 185-203.
  16. Wang, D. Y and C. L. Chang (2000) Influences of optical emission settings on wear performance of metal-doped diamond-like carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 392, 11-15.
  17. Wong, P. L., F. He and X. Zhou (2010) Interpretation of the hardness of worn DLC particles using micro-Raman spectroscopy. *Tribology International*, 43(10), 1806-1810.
  18. Xia, L., M. Sun and J. Liao (2005) The effect of negative bias pulse on the bonding configurations and properties of DLC films prepared by PBII with acetylene. *Diamond and Related Materials*, 14(1), 42–47.

收件：103.07.02 修正：103.09.12 接受：103.12.02