

Linear Ion Source를 이용한 Anode Voltage 변화에 따른 DLC 박막특성

김왕렬^a, 정우창^{b*}, 조형호^b, 박민석^c, 정원섭^a

^a부산대학교 공과대학 재료공학부, ^b한국생산기술연구원 동남권기술지원본부,
^c(주)제이엔엘 테크

Effect of Anode Voltage on Diamond-like Carbon Thin Film Using Linear Ion Source

Wang Ryeol Kim^a, Uoo Chang Jung^{b*}, Hyung Ho Jo^b, Min Suk Park^c,
Won Sub Chung^a

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^bDongnam Technology Service Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

^cJ&L Tech Co., Ltd. Siheung, Kyunggi-do 429-936, Korea

(Received June 30, 2009 ; revised August 3, 2009 ; accepted August 30, 2009)

Abstract

Diamond-like carbon(DLC) films were deposited by linear ion source(LIS)-physical vapor deposition method changing the anode voltages from 800 V to 1800 V, and characteristics of the films were investigated using residual stress tester, nano-indentation, micro raman spectroscopy, scratch tester and Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM). The results showed that the residual stress and hardness increased with increasing the ion energy up to anode voltage of 1400 V. It was also found that the content of SP³ carbon increased with increasing the anode voltage SP³/SP² ratio through investigation of SP³/SP² ratio by the micro-raman analysis. From these results, it can be concluded that the physical properties of DLC films such as residual stress and hardness are increased with increasing the anode voltage. These results can be explained that 3-dimensional cross-links between carbon atoms and Dangling bond are enhanced and the internal compressive stress also increased with increasing the anode voltage. The optimal anode voltage is considered to be around 1400 V in these experimental conditions.

Keywords: DLC, Linear ion source, PVD, Anode voltage, Hardness

1. 서 론

다이아몬드상 탄소박막(Diamond-like Carbon, DLC)은 비정질(amorphous) 구조를 갖는 고상 탄소박막의 한가지 유형으로서, 다이아몬드와 유사한 고경도, 내마모성, 고윤활성, 전기절연성, 화학적 안정성, 우수한 광학적 특성 뿐만 아니라 생물학적 적합성을 지니고 있어 바이오 공학, 금형, 공구, 자동차 부품 등 상업적으로 다양한 분야에서 적용되고 있다¹⁻³⁾.

DLC는 다이아몬드와 흑연과는 달리 비정질이며 결합형태는 SP³(diamond-like 혹은 tetrahedral 결합), SP²(graphite-like 혹은 trigonal 결합) 및 SP¹ hybridization C-C 결합을 모두 포함하고 있다. 증착 방법이나 공정변수를 통하여 결합의 상대적인 비율을 조절할 수 있으며 이에 물리화학적 물성에 많은 차이로 인해 다양한 특성을 나타낸다¹⁻⁴⁾.

DLC 박막의 코팅 방법에는 이온 플레이팅(ion plating), DC 혹은 RF를 이용한 화학적 기상증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD), 이온빔을 이용한 스퍼터링, 그리고 laser ablation을 이용한 합성에 이르기까지 다양한 방법을 이용한 연구결

*Corresponding author. E-mail : chunguc@kitech.re.kr

과가 발표되고 있다²⁾. 하지만 이들 증착방식들은 이온의 직진성과 집적도가 부족하여 증착되는 면적이 작아 생산성이 떨어지며 접합력과 경도 등 기계적 특성이 낮다. Linear Ion Source(LIS)를 사용하여 박막을 증착하는 방법은 기존의 증착방법들에 비해 장시간의 코팅공정에도 방전 전류 값이 일정한 안정성과 95% 이상의 균일한 박막특성을 재현할 수 있으며, square 방식으로서 기존 사용중인 원형의 source와는 달리 높은 경도값과 낮은 마찰계수를 가지는 DLC 박막의 대면적 코팅이 가능한 이점이 있다. 이와같은 이점을 가진 LIS를 이용한 DLC 박막의 증착에 대해서 아직 연구가 부족하기 때문에 앞으로 많은 연구결과가 발표되어야 할 것이다. LIS를 이용한 증착공정 중 박막특성을 좌우하는 anode voltage는 플라즈마 상태에서 발생한 이온들을 모재방향으로 밀어내는 역할을 하게 되는데 그 세기에 따라 이온에너지와 이온의 이동속도가 달라진다.

본 연구에서는 LIS를 이용한 물리적 기상증착법(Physical Vapor Depositon, PVD)으로 SCM440강 모재 위에 아세틸렌(C_2H_2)과 아르곤(Ar)으로 구성되는 가스분위기에서 DLC박막 코팅을 하였다. 박막증착 조건변수로서 anode voltage를 800 V~1800 V로 변화시키고, 그에 따른 접합력과 경도, 잔류응력 및 결합구조 등을 조사함으로써 박막코팅을 위한 최적조건을 도출하였다.

2. 실험방법

2.1 모재 및 전처리

모재는 타렛, 캠샤프트와 같은 자동차 구동 부품으로 주로 사용되어지는 SCM440강을 선정하였다. 모재는 quenching - tempering(QT) 열처리를 통하여 비커스경도값 300 kgf/mm²까지 증가시켰다. QT열처리는 850°C에서 2시간을 유지하고 수냉(quenching)하였으며, 다시 550°C에서 2시간을 유지한 후 로냉하였다. 박막코팅 전처리단계로서 연마(polishing) 후, 5분간 아세톤용액에서 초음파 세척하고 최종적으로 에틸알콜로 세척 후 건조하였다.

2.2 DLC 박막 코팅

그림 1은 LIS 시스템에 대한 구조를 나타내었다. LIS는 cathode와 anode 사이의 가스흐름을 통해 이온화를 시키고, anode 전압의 발생은 anode쪽에 적용된다. 이 전압은 안쪽과 바깥쪽의 팁 사이에서 높은 전자기장을 펼치고, 플라즈마 상태가 된다. 플라즈마 상태의 이온들은 anode 전자장에 의해 튕겨나

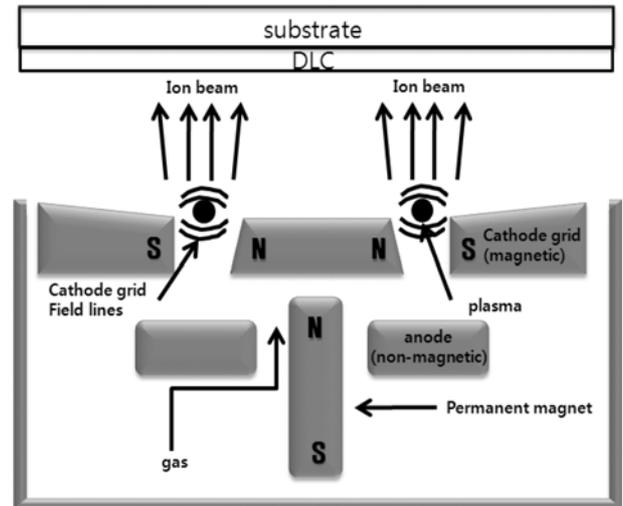


Fig. 1. Schematic diagram of linear ion source system.

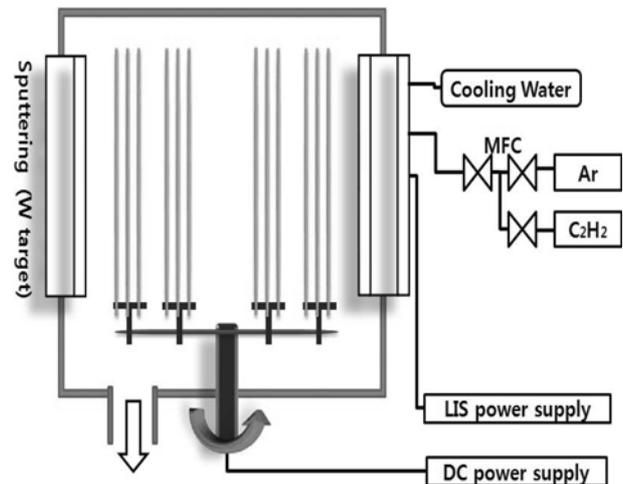


Fig. 2. Schematic diagram of a DLC coating apparatus using linear ion source.

가고 이온빔이 발생하여 이온들을 재료표면에 증착한다.

그림 2는 박막코팅장치이다. 그림 1과 같은 LIS를 이용하여 아르곤 가스로 에칭(etching)을 행하였으며, 모재와 최종 DLC 박막사이에 스퍼터링(sputtering)을 통하여 텅스텐(W)을 중간층(buffer layer)으로 증착시켰다. 그 후 아세틸렌 가스로 DLC 박막 코팅을 하였다. 챔버내 최초 진공은 5.0×10^{-5} Torr였고, 에칭과 버퍼층 증착시의 챔버내의 온도는 250°C이고 DLC 박막 코팅시에는 가열(heating)을 중단한 상태에서 증착시켰다. 가스량은 가스유량제어계(Mass Flow Controller, MFC)로 제어하였다. 직류전원공급기(DC Supply)를 통해 전원을 공급하고 -100 V의 모재(substrate) 바이어스 전압이 부가되었다. 표 1은 전체공정별 실험조건을 나타낸 것이다. DLC 증착시 anode voltage는 각각 800 V, 1000 V, 1200 V, 1400 V, 1600 V, 1800 V로 변화시켰다.

Table 1. Experimental conditions of DLC thin film coating

Process	Deposited method	Voltage (V)	Current (A)	Temperature (°C)	Time (min)	Gas flow (sccm)	Substrate bias (-V)
Etching	LIS	1300±50	0.3	250	80	40 (Ar)	100
W-sputter	sputter	-	5	250	24	80 (Ar)	
W-C sputter	LIS	-	-	250	16	5 (C ₂ H ₂)	
	sputter	-	5	250		80 (Ar)	
DLC	LIS	800~1800	90	-	90	60 (C ₂ H ₂)	

2.3 박막분석방법

DLC 박막의 단면은 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, Model: Hitachi, S-4800)으로 관찰하였고, 경도는 나노인덴테이션(Nano-indentation, Model:MTS System, MTS-XP)으로 측정하였으며, 접합력은 스크래치측정기(Scratch tester, Model:J&L Tech)를 사용하였다. 또한 증착 후 박막의 잔류응력을 측정하기 위하여 잔류응력측정기(Residual stress tester, Model:J&L Tech)를 사용하였다. 마이크로 라만분광분석기(Micro raman spectroscopy, Model:REINSHAW, IN Vin)를 사용하여 DLC 박막의 구조적인 분석을 시행하였다. 라만 분석은 633 nm 파장의 He-Cd Laser를 사용하였다.

3. 결 과

3.1 박막경도

DLC와 같은 박막의 경도값은 항상 모재의 영향이 함께 나타나게 되므로 박막만의 경도를 측정하는 것은 대단히 어렵다. 따라서 모재의 영향을 최소화하기 위하여 0~500 nm를 압자 깊이로 설정하

였고, 25군데를 측정하여 평균값을 내었다.

그림 3은 나노인덴테이션 결과 값을 그래프로 나타낸 것이다. 압흔 깊이는 각 anode voltage마다 0~500 nm 범위에서 측정하였고, 그림 4는 200 nm~450 nm 범위의 평균값을 내어서 각각의 anode voltage에 따른 경도값을 나타낸 것이다. 1400 V까지는 경도값이 상승한 것을 알 수 있고, 그 이후에는 경도값이 하락하는 것을 알 수 있었다.

3.2 접합력

Anode voltage에 따른 접합력을 알아보기 위하여 스크래치테스트를 실행하였다. 200 μm 직경의 다이아몬드 stylus를 이용하였고, 하중은 1~20 N까지 점차적으로 증가하도록 하였으며 측정거리는 8 cm로 하였다.

측정결과 anode voltage의 변화에 따른 접합력에 대해서는 거의 차이가 나지 않았으나 모재의 표면 상태에 따라 조금씩 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 특히 잔류응력이 커지는 1400 V까지는 박막이 깨어지는 부분이 점점 거칠어지고 그 이후에는 잔류응력이 나아지는 동시에 조금 부드럽게 깨어지는

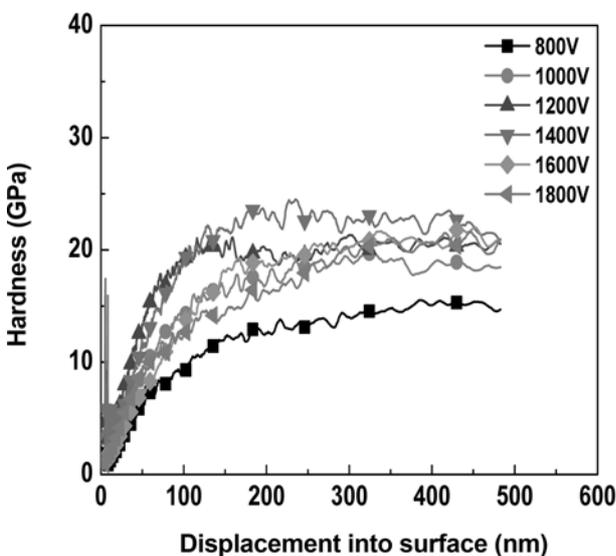


Fig. 3. Relationship between displacement from surface and hardness at various anode voltages.

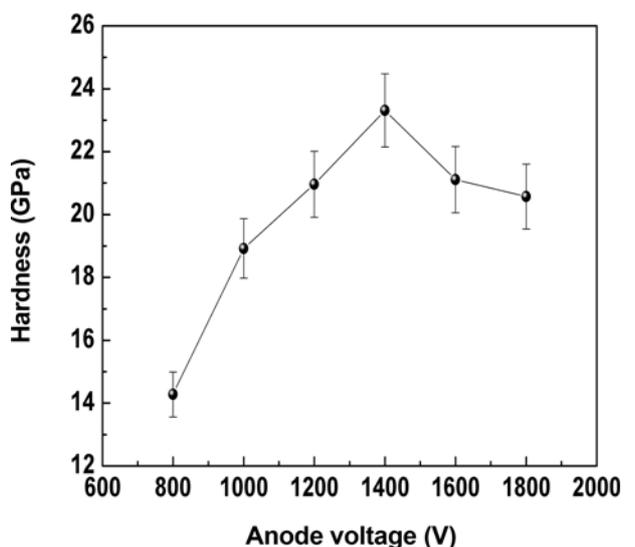


Fig. 4. Hardness of DLC thin film deposited with different anode voltages.

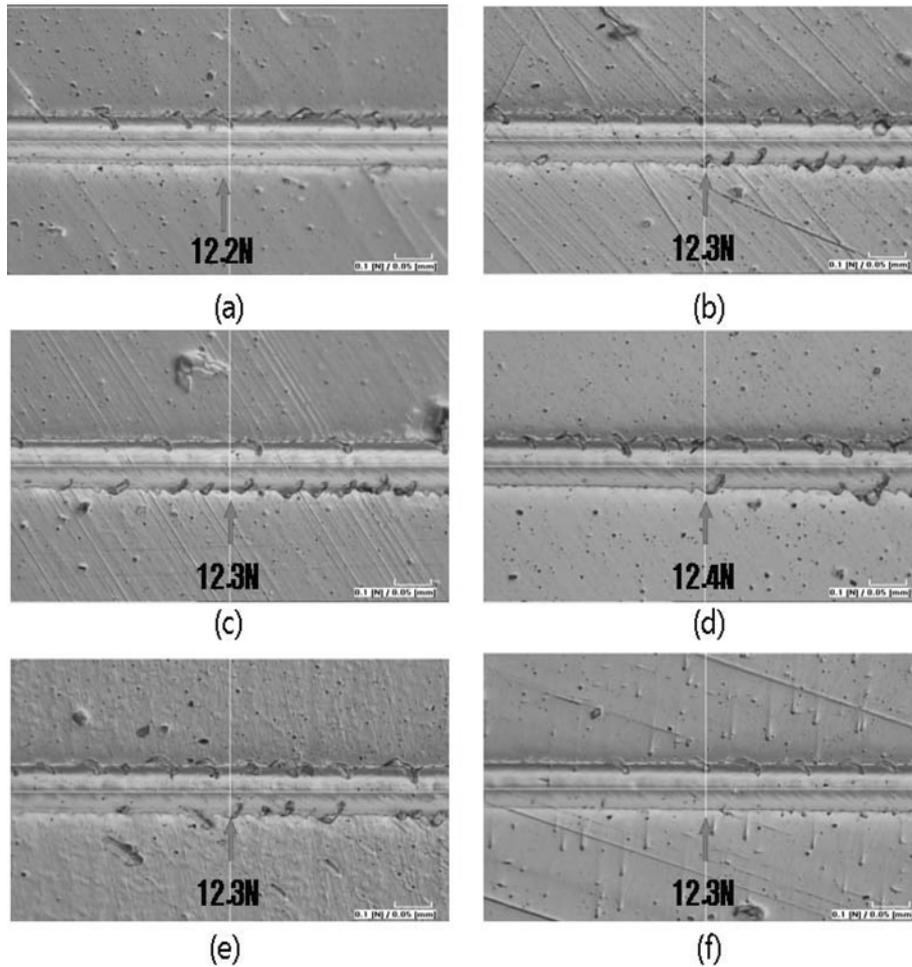


Fig. 5. Optical micrographs after scratch test of films deposited at various anode voltages (a) 800 V, (b) 1000 V, (c) 1200 V, (d) 1400 V, (e) 1600 V, (f) 1800 V.

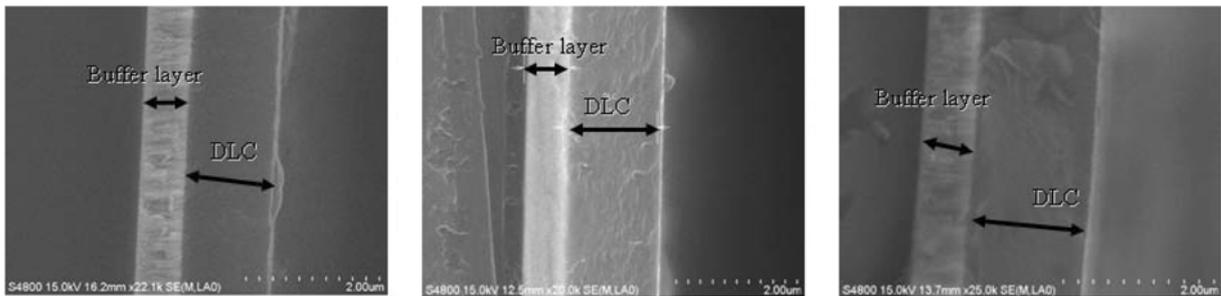


Fig. 6. SEM images of cross sectional DLC films deposited at 800V, 1400V and 1800V respectively.

현상을 관찰할 수 있었지만, 결국 anode voltage에 따라 접합력은 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

3.3 박막 결합 및 두께

그림 6은 아세틸렌(C_2H_2)가스와 아르곤(Ar)가스 분위기에 텅스텐 타겟을 사용하여 증착된 중간층과 DLC층의 형상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Anode voltage와는 상관없이 모재와 중간층, DLC층의 접합부의 구조는 LIS를 이용하여 증착시 높

은 이온에너지를 갖기 때문에 치밀하게 되고, 각 층마다 균열, pin hole과 같은 결함은 관찰되지 않았다.

그림 7에서 박막의 두께 중 중간층은 약 700 nm로 차이가 없었으며, 동일한 증착시간에서 anode voltage가 증가함에 따라 1.55 μm 부터 1.8 μm 까지 DLC층의 두께가 증가함을 알 수 있었다. anode voltage가 증가하면 플라즈마상태의 이온들의 운동 에너지가 증가하게 되고, 모재에 증착되는 이온의 속도가 증가함과 동시에 증착량도 증가하게 된다.

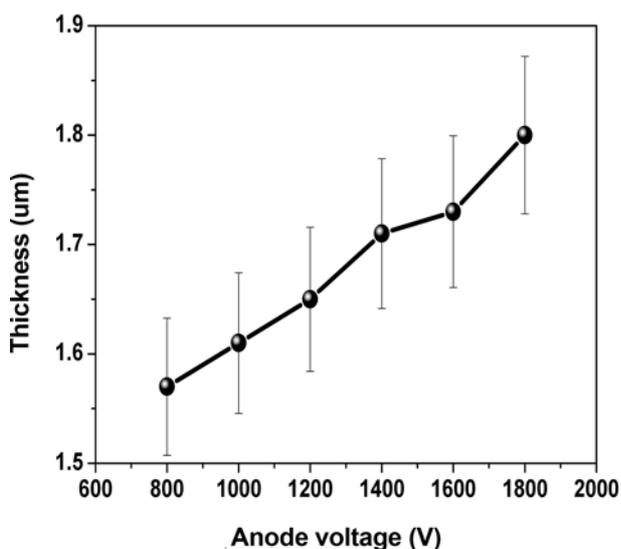


Fig. 7. Effect of anode voltage on the thickness.

4. 고찰

4.1 박막구조

그림 8은 LIS를 이용하여 PVD법으로 anode voltage를 1400 V 조건에서 증착시킨 DLC의 마이크로 라만 스펙트라(micro raman spectra) 분석결과를 나타낸 것이다. G-peak는 1583 cm⁻¹, D-peak는 1364 cm⁻¹에서 표시된다.

라만 분석은 다이아몬드나 DLC 박막의 물질의 구조변화를 조사하는데 광범위하게 사용되고 있는 매우 유용한 비파괴 분석 방법이다. 일반적으로 SP² graphite에 의한 1580 cm⁻¹ 근처에서의 G-band와 소위 SP³ 결합 구조를 의미하는 disorder 미세결정(micro-crystalline) graphite에 의한 1360 cm⁻¹ 근처에서의 D-band로 표현되어 진다. 그래프를 분석하여 I_D/I_G의 비율을 그림 9에 나타내었다. I_D/I_G 비율의 값은 SP², SP³ 함유량의 비율을 나타낸 것으로, I_D/I_G 값이 커질수록 SP³ 함유량이 많아지는 것을 의미한다^{1,2,17}.

Anode voltage를 800~1800 V로 증가시켰을 때의 I_D/I_G의 비율은 1400 V에서 가장 높게 나타났고 그 이후는 다시 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 곧 1400 V에서 SP³ 함유량의 비율이 가장 크다는 것을 나타내고, 즉 D-band의 비율이 가장 크며 disorder 미세결정(micro-crystalline) graphite로 기계적 물성이 높을 것으로 사료된다.

DLC박막의 물성은 합성에 사용되는 이온의 운동 에너지에 의존한다^{14,15}. 낮은 이온에너지 영역에서 합성된 박막은 SP² 결합이 많은 흑연화된 성질을 띠지만 높은 이온에너지 영역에서는 3차원적 interlink 양의 증가로 SP³ 결합이 많은 DLC 박막이 합성된다. 하지만 너무 높은 이온 에너지 영역에서는 heat

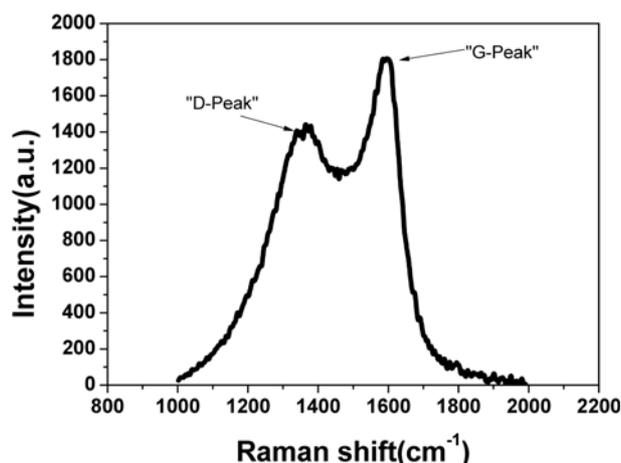


Fig. 8. Micro raman analysis of DLC thin film deposited at anode voltage of 1400 V.

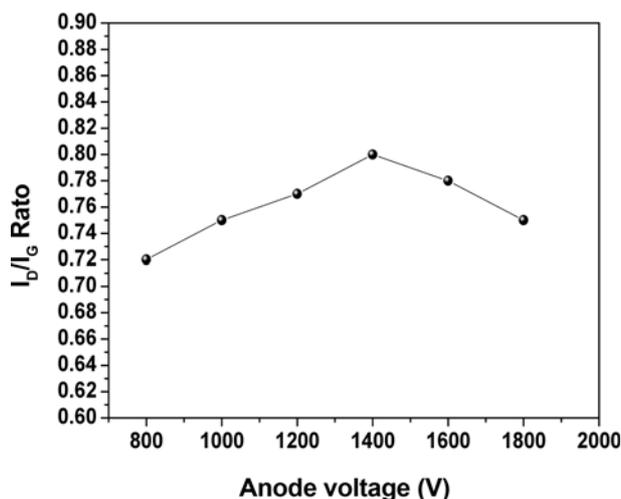


Fig. 9. I_D/I_G ratio with various anode voltages by micro raman spectroscopy.

flux 증가에 따른 기판의 온도 상승 효과로 인해 원자 결합구조가 완화되고, 이로 인해 보다 안정한 상인 SP² 결합이 증가하게 된다¹⁸.

4.2 잔류응력

박막에서 잔류응력이 커지면 박막이 깨지거나 밀리는 버클링(Buckling) 현상이 발생한다. 이러한 버클링 패턴의 과장은 박막의 두께 뿐 아니라 이온에너지가 증가함에 따라 탄소원자끼리의 결합하여 3차원적 cross-link를 형성시켜나가면서 증가하며, 습도가 높은 경우에는 그 전파속도가 증진된다^{3,4}.

DLC와 같은 박막을 모재에 증착할 때 형성되는 잔류압축응력³을 모재와 박막의 소성변형을 측정하여 수학적으로 계산한다.

$$\sigma = \frac{1}{6R} \left[\frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \right] \left[\frac{S^2}{f} \right] \quad (1)$$

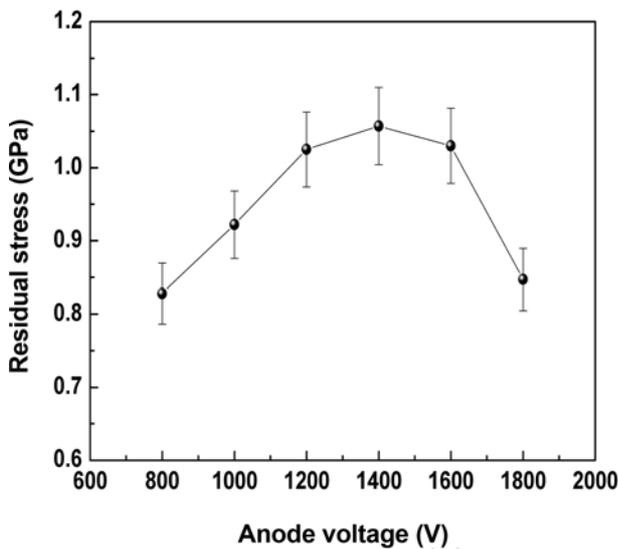


Fig. 10. Effect of anode voltage on the residual stress.

f = 박막의 두께, s = 모재의 두께, E_s = 모재의 영률 (Young's Modulus), V_s = 모재의 포아송비 (Poisson's Ratio) 그리고 $1/R$ = 박막과 모재 조성의 곡률반경을 의미한다.

그림 10에서 박막과 모재의 곡률반경 측정은 다이오드 레이저 (diode laser)를 미리 준비된 스트립 샘플에 주사하고 반사되는 레이저의 PSD센서로 받아들이고 후 반사각을 측정하였다. 스트립의 전체를 열부분으로 나누어 측정된 값을 수식에 대입하여 계산된 anode voltage에 따른 잔류압축응력을 나타낸 것이다.

일반적인 잔류응력의 발생은 이온의 충돌에 의한 recoil이나, 불순물의 혼입 등 합성중 원자의 재배치를 야기하는 모든 과정이 잔류응력의 발생원인이 될 수 있는데, DLC의 경우 박막내에 존재하는 SP^3 결합의 왜곡이나 수소의 혼입 등이 응력발생의 주된 원인으로 생각되어 왔다^{11,12}. 잔류압축응력의 경우 합성 조건에 따라 민감하게 변화하는데 경도가 증가함에 따라 그 값이 상승하는 경향을 보인다^{13,14}. 또한 anode voltage가 1400 V 이상이 되면 이러한 SP^2 결합의 증가가 발생하기 시작하며, 보다 안정한 상인 SP^2 분율의 증가는 결합 각도 및 길이의 왜곡을 완화하여 잔류압축응력 감소를 야기하고, 3차원적인 interlink양을 감소시켜 경도를 저하시킨다¹⁸. 이는 앞선 라만분석, 경도측정 값과 그 결과가 일치한다.

5. 결 론

본 연구에서는 LIS를 이용한 PVD방식에 의하여 SCM440 모재에 DLC박막을 증착하고, anode voltage 800 V~1800 V 변화에 따른 박막의 미세구조와 박

막특성을 조사하였다.

1) Anode voltage 1400 V까지 anode voltage 증가와 함께 SP^3 함유량이 증가하지만 그 이상에서는 SP^3 함유량이 감소하고 SP^2 함유량이 증가함을 알 수 있었다.

2) 박막의 경도와 잔류응력 값은 anode voltage 1400 V까지는 이온에너지의 증가와 함께 점차 증가하다가 그 이상의 anode voltage에서는 다시 감소함을 알 수 있었는데, 이는 박막구조분석 결과와 일치하였다.

3) 모재위에 탄소이온이 증착되는데 anode voltage가 증가할 경우 LIS에서의 이온을 밀어내는 kinetic energy가 증가하고, 높은 이온에너지에서 증착하면 탄소원자들은 dangling bond들과 상호결합하여 3차원적 cross-link를 형성시켜 나가면서 박막의 기계적특성이 증가한다. 그러나 1400 V 이상이 되면 SP^2 결합이 증가하게 되며, SP^3 결합구조보다 안정한 상인 SP^2 분율의 증가는 결합각도 및 길이의 왜곡을 완화하며 균일하게 이온을 증착시키지 못하고, 이온들이 뭉쳐진 채로 모재 방향으로 가서 쌓이게 되어 이온들 사이에 공간이 많이 생기게 되므로 잔류응력 및 이온밀도가 감소되고, 3차원적인 상호결합 (interlink)양을 감소시켜 경도를 저하시키는 것으로 사료된다.

4) SCM440강에 LIS-PVD 공정을 이용하여 DLC 박막을 증착시킬 때, anode voltage가 1400 V일 때의 잔류응력과 경도값은 최대값을 나타냈으며, 가장 적합한 박막특성을 나타내었다.

참고문헌

1. J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R 37 (2002) 129.
2. J. Robertson, Surface and Coating Technology, 50 (1992) 185.
3. K.-R. Lee, K. Y. Eun, Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 6(4) (1993) 345.
4. K.-R. Lee, K. Y. Eun, I. Y. Kim, J. R. Kim, Thin Solid Films, 377-378 (2000) 261.
5. C. K. Lee, Diamond & Related Materials, 17 (2008) 306.
6. D. Sheeja, B. K. Tay, K. W. Leong, C. H. Lee, Diamond & Related Materials, 11 (2002) 1643.
7. R. K. Singh, Z. H. Xie, A. Bendavid, P. J. Martin, P. Munroe, M. Hoffman, Diamond & Related Materials, 17 (2008) 975.
8. D. Sheeja, B. K. Tay, S. M. Krishnan, L. N. Nung, Diamond & Related Materials, 12 (2003) 1389.
9. J. Veverkova, S. V. Hainsworth Wear, 264 (2008) 518.

10. J. C. Angus, P. Koidl, S. Domitz, Plasma Deposited Thin Films, CRC Press, Boca Raton, FL (1986) 89.
11. H. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 3287.
12. D. Nir, Thin Solid Films, 112 (1984) 41.
13. M. David, R. Padiyath, S. V. Badu AICHE J., 37 (1991) 367.
14. K. Enke, Thin Solid Films, 80 (1981) 227.
15. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Dischler, J. Appl. Phys., 67 (1990) 487.
16. Y. H. Son, W. C. Jung, J. I. Jeong, N. G. Park, I. S. Kim, K. H. Kim, I. H. Bae, J. Kor. Vac. Soc., 9 (2000) 328.
17. J. Robertson, Diamond & Related Materials, 2 (1993) 984.
18. C. S. Lee, J.-K. Shin, J. K. Kim, K.-R. Lee, K.-H. Yoon, J. Kor. Vac. Soc., 11 (2002) 8.