

## 중간층을 이용한 DLC 박막의 밀착력에 관한 연구

김강삼\*, 조용기  
 한국생산기술연구원

### Study on Adhesion of DLC Films with Interlayer

Gang-Sam Kim\*, Yong-Ki Cho

Surface Technology and Heat Treatment R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Incheon 406-840, Korea

(Received April 22, 2010 ; revised June 14, 2010 ; accepted June 29, 2010)

#### Abstract

Adhesion of DLC film is very significant property that exhibits wear resistance, chemical inertness and high hardness when being deposited to metal substrate. This study was considered that change adhesion of DLC film produced by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition can be presented through inserting interlayer (Cr, Si-C:H). The thickness of interlayer was result of changing adhesion and residual stress. It was showed that the maximum 12 N of adhesion is on DLC film of Cr interlayer, and that a tendency is to be increased residual stress depend on the thickness. DLC film of Si-C:H interlayer represented 16 N of adhesion at 1  $\mu\text{m}$ , whereas adhesion is decreased when the thickness is increased. For the interlayer at multi-layer, it was the best that adhesion of Cr/Si-C:H/DLC film was 33 N. Si-C:H interlayer at DLC film controlled adhesion of the whole film. It was relaxed the internal stress of DLC film produced by inserting Cr, Si-C:H interlayer.

*Keywords: Diamond-like Carbon(a-C:H), Cr, Si-C:H, Adhesion, Residual stress*

## 1. 서 론

DLC 박막은 자동차 엔진부품, 알루미늄 가공공구, 금형보호코팅 등의 다양한 응용분야에 적용이 가능한 코팅이다<sup>1)</sup>. 특히, DLC 박막의 낮은 마찰저항 특성은 자동차 산업에서 요구되는 저마찰 및 내마모성 향상에 기여할 수 있는 매력적인 박막 코팅으로 현재 자동차 엔진의 타펫 등의 일부 부품에 적용이 되고 있다. 그리고 기계부품, 공구류, 금형류의 수명향상, 가공특성 향상에 기대할 수 있어 DLC 박막의 적용 연구가 진행되고 있다<sup>2,3)</sup>.

그러나 DLC 박막은 금속소재와의 낮은 밀착성으로 응용범위가 한정되어 있다<sup>4)</sup>. 낮은 밀착성은 DLC 박막의 자체적인 화학적 안정성, 압축응력, 금속기

재와의 정전기적 척력 등으로부터 기인된다고 할 수 있으며, 이중 압축 응력은 Si 및 금속의 이중물질의 첨가를 통해 DLC 박막의 응력완화가 가능하다.

DLC 박막의 밀착력을 향상하기 위한 방법으로 스퍼터링법(UBM)과 PECVD법이 있으며 기재의 질화처리를 혼합한 하이브리드 공정 그리고 Me-DLC 및 Si-DLC의 이중원소 혼합막 처리 등을 통한 DLC 막의 밀착력 향상을 도모하고 있다<sup>5,6)</sup>.

DLC 박막의 제조에서 RF나 Pulsed DC를 이용한 PECVD법은 탄화수소가스를 전구체로 하여 탄소계 박막을 합성하는 방법으로 Filtered Arc 방전법, UBM법의 PVD법에 비해 많이 이용되고 있다. 이중 Pulsed DC PECVD 법<sup>7-12)</sup>은 RF 방전법에 비해 대형품 처리 및 낮은 생산성 그리고 밀착력 강화를 위한 플라즈마 질화처리<sup>13)</sup>를 병행할 수 있는 장점이 있다.

\*Corresponding author. E-mail : Plasma04@kitech.re.kr

DLC 박막 코팅에 있어 모재와 상호결합력을 향상하는 방안으로 중간층 증착은 Ti, Cr, Si, W 등을 이용하여 DLC 박막의 밀착력을 향상시키는 방법들이 있다<sup>14-20</sup>. 본 연구는 스퍼터링법을 이용한 Cr 중간층과 PECVD 법으로 Si를 포함한 TMS (Tetramethylsilane) 전구체를 활용한 Si-C:H 박막을 증착하였다. 두 종류의 중간층을 제조하여 중간층 삽입에 따른 DLC 박막의 밀착력과 잔류응력 변화에 대해서 조사를 하였다. 결과로서 중간층 삽입을 통해 금속기재에 DLC 박막 제조시에 나타나는 박리현상이 없어지고 DLC 박막의 밀착력 향상과 잔류응력이 완화되는 결과를 얻었다.

## 2. 실험방법

연구에 사용된 시편은 Si wafer(100)와  $\Phi 40$  mm의 두께 10 mm인 디스크로 제작된 STD11 강이었으며, STD11 강은 1  $\mu\text{m}$  연마한 후 아세톤-메틸 알콜 순으로 10분간 초음파 세척하였다.

Cr 중간층의 증착에는 D.C. Magnetron sputtering 법을 이용하여 초기 배기 압력을  $7.0 \times 10^{-6}$  Torr로 하였고, Ar 가스를 25 sccm 투입하여 공정온도를 250°C로 하여 공정압력을 5 mTorr에서 Cr target 전압을 1.0 A와 기판 바이어스를 -50 V를 인가하여 증착하였으며, Cr 중간층의 두께는 증착시간 변화를 통해 조절하였다.

Si 중간층의 증착에는 TMS( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) 액상의 유기전구체를 이용하여 Ar과 혼입하여 혼입가스의 비율을 10(Ar):1(TMS)의 조건에서 Pulsed DC Power를 이용하여 -1000 V 전압을 인가하여 증착하였다. 두께는 증착시간 변화를 통해 조절하였으며, Cr과 Si-C:H 중간층의 증착율은  $\alpha$ -step profiometer와 SEM을 이용하여 측정하였다.

DLC 박막은 탄화수소계 가스인 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ )와 아르곤(Ar) 가스의 비율 1:1로 하였으며, 공정압력은 50 mTorr에서 비대칭 펄스 전원 장치를 이용하여 인가전압을 -1000 V, 주파수는 50 kHz, duty를 -50%, 양전압은 100 V로 하여 약 1  $\mu\text{m}$  박막을 증착하였다.

실험은 Cr과 Si-C:H 중간층 단일막과 이들의 복합다층막을 두께 변화에 따라 증착한 후 DLC 박막을 제조하여 중간층 삽입에 의한 밀착력 변화를 관찰하였다. 중간층(Cr, Si-C:H)의 두께는 0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ , 3.0  $\mu\text{m}$ 와 다층막 Cr 3.0  $\mu\text{m}$ /Si-C:H(0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ , 3.0  $\mu\text{m}$ ) 및 Cr (0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ , 3.0  $\mu\text{m}$ )/Si-C:H 1.0  $\mu\text{m}$  하였다.

밀착력 측정은 스위스 CSEM 사의 REVETEST 스크래치 테스터를 사용하여 직경 200  $\mu\text{m}$ 의 탐침으로 100 N/min의 속도와 하중으로 측정하였다. 증착층이 박리되기 시작하는 모양과 박리층을 확인하기 위하여 광학현미경(OEM)으로 밀착력을 확인하였다. 잔류응력 측정은 한국 J&L 사의 잔류응력 측정기를 사용하였으며 Cr, Si-C:H 중간층 및 Cr/Si-C:H 다층막 중간층위에 DLC 박막을 제조한 것으로 잔류응력을 측정하였다. SEM과 EDX 분석을 통한 Si-C:H/DLC, Cr/Si-C:H/DLC 박막간의 계면 결합상태 및 상호 확산 상태를 정성분석으로 고찰하였다.

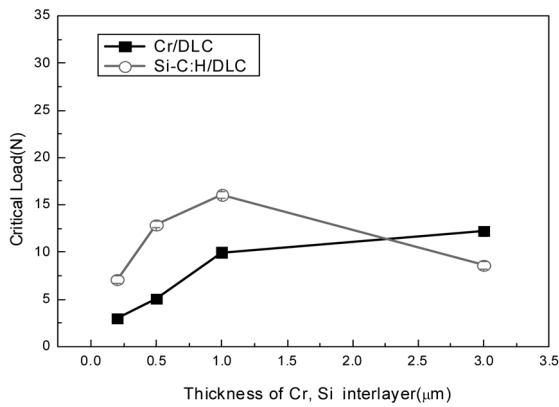
## 3. 실험 결과 및 고찰

STD11 강에 단층막 중간층과 다층막 중간층(Cr/Si-C:H)을 증착하고 그 위에 DLC 박막을 제조하였다. 중간층 삽입에 따른 DLC 박막의 밀착력은 scratch test에 의해 발생하는 소성 변형에서 박막이 떨어져 나가기 시작하는 시점의 하중을 선택하고 scratch 모양을 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다.

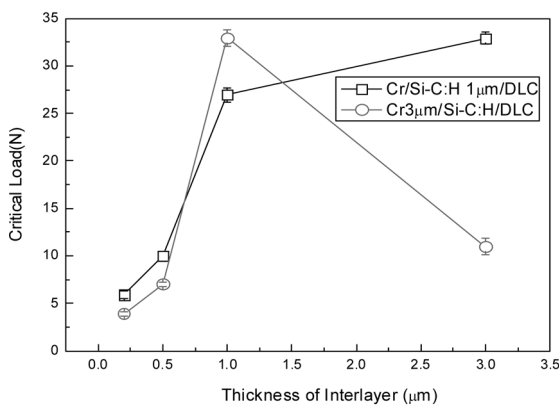
Cr과 Si-C:H 중간층의 두께가 DLC 박막의 밀착력 변화에 미치는 영향을 그림 1(a)에 나타내었다. 그림 1(a)에서 Cr 중간층 두께가 1  $\mu\text{m}$  이하에서는 밀착력이 낮게 나타났다. 중간층의 두께가 증가할수록 밀착력도 같이 증가하는 경향을 보이고 있으며, Cr 중간층 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상일 때 밀착력은 일정한 수준의 값을 보였다. 이는 스퍼터링을 통한 Cr 박막의 주상구조에 따른 것으로 일정 이상의 두께에서 중간층 박막의 파괴변화에 따른 외부 충격을 흡수하는 buffer layer의 역할로서 밀착력이 증가한 것으로 사료된다.

Si-C:H 중간층은 Cr 중간층과 같은 경향으로 두께가 증가하면서 밀착력이 향상되었으나, 두께가 1  $\mu\text{m}$ 의 임계점을 지나면 DLC 박막의 밀착력은 급격히 감소하였다. 이는 DLC(a-C:H) 박막과 Si-C:H 중간층 박막 간에는 탄소와 규소의 성분함유량 변화와 Si-C 결합구조의 증감만이 있어 이 두 계면에서는 비교적 강한 결합이 나타난다.

그리고 Si-C:H 박막은 비정질 탄소인 a-C:H 기지 내에 Si이 일부 치환 결합되어 C-C 결합의 구조적 결합 각도들이 일부 완화되면서 내부응력이 감소하는 것으로서 기재인 금속과 Si-C, C-H, C-C, S-H의 결합을 갖는 Si-C:H 박막은 Van der waals 결합에 의해 약한 결합상태를 유지하고 있기 때문에 기재와 Si-C:H 박막간의 계면 결합력이 낮은 것으로



(a) Single-layer on STD11 Steel



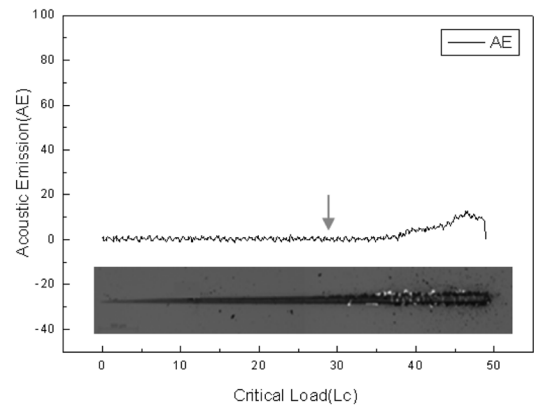
(b) Multi-layer on STD11 Steel

Fig. 1. Adhesion of DLC films by the scratch test.

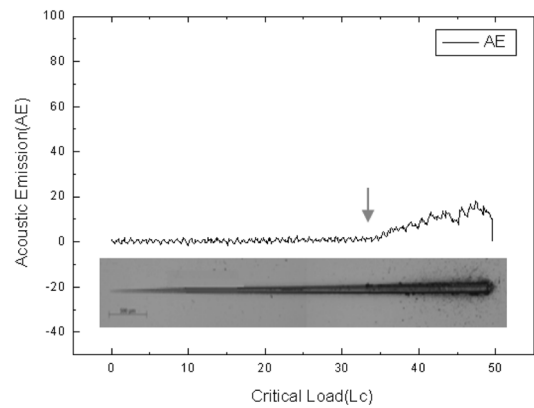
사료된다.

Si-C:H 박막의 두께가 증가하게 되면 박막 파괴 현상은 스크래치 방향으로 소성 변형이 시작되고 모재와 박막의 계면에서 압축 전단 응력으로 경도가 약한 Si-C:H 중간층 박막에서 박막의 파괴가 일어난다. Si-C:H 박막의 경도는 약 1500 Hk<sub>0.01</sub>이고 DLC 박막은 약 1800 Hk<sub>0.01</sub>로서 박막 구조상 약한 박막이 하부를 형성하면 파괴에 취약하게 된다. J.F. Zhao는 PECVD 법에서 TMS 소스와 탄화수소가스에 있는 수소에 의해 polymer-like chains 성장에 따라 DLC 박막의 약한 구조 결합과 기계적 특성을 나타내는 스크래치 저항과 경도가 감소된다고 하였다<sup>20)</sup>. 즉, 기재위에 Si-C:H 박막의 두께가 1 μm 이상에서는 Si-C:H/DLC(a-C:H) 박막 간에 폴리머 특성이 증가하여 경도 및 밀착력이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 1(a)의 결과로 중간층이 삽입된 DLC 박막에서 우수한 밀착력을 보인 Cr 중간층 3 μm와 Si-C:H 중간층 1 μm를 기준으로 하여 Cr/Si-C:H/DLC(a-C:H) 박막 순으로 다층막을 설계하고 각 중간층의 밀착력 영향에 대해서 조사하였다. 먼저 Cr 중



(a) Cr 1μm / Si-C:H 1μm



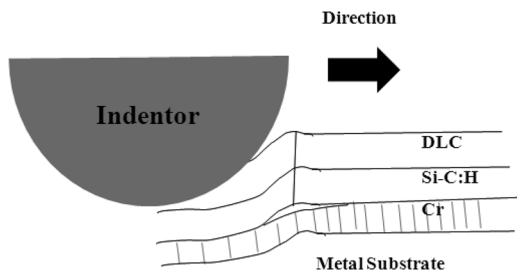
(b) Cr 3μm / Si-C:H 1μm

Fig. 2. DLC films scratch test results for multi-metal intermediate.

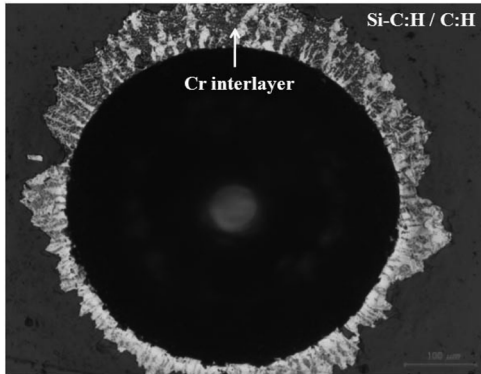
간층 두께를 3 μm로 하여 그 위에 Si-C:H 중간층 두께 변화(Cr 3 μm/Si-C:H 두께변화; 0.2 μm, 0.5 μm, 1 μm, 3 μm)에 대해 관찰하였다. 그리고 Cr 중간층 두께 변화 위에 Si 중간층을 1 μm(Cr 두께 변화; 0.2 μm, 0.5 μm, 1 μm, 3 μm/Si-C:H 1 μm)로 하여 관찰한 결과를 각각 그림 1(b)에 나타내었다. 그림 2에는 Cr/Si-C:H/DLC 박막의 구조에서 Si-C:H 박막의 두께에 따른 스크래치 테스트 결과를 나타내었다.

Si-C:H 박막의 두께가 1 μm 기점으로 밀착력이 33N의 정점을 찍은 후에 밀착력이 감소하는 것을 나타내었다. 앞선 결과로 금속 기재와 Cr 3 μm의 역할은 buffer layer 간주하고 Cr buffer layer/Si-C:H 중간층의 계면 역할 및 Si-C:H/DLC 박막의 계면 역할에 따른 밀착력에 미치는 영향을 고려하였다.

Si-C:H 중간층의 두께 변화에서는 Si-C:H 박막과 금속인 Cr 박막의 약한 계면 결합 특성으로 Si-C:H 박막에 증착되어 있을 때 박막이 스크래치 방향으로 소성변형이 발생되면 약한 계면에서 균열이 증가하면서 강한 Si-C:H 박막과 DLC 박막의 계면보다 Cr과 Si-C:H 계면에서 박막의 파괴 모드가 진행



(a) Delamination model of DLC films by scratch test



(b) Failure of Cr/Si-C:H/DLC film by the Rockwell C indenter

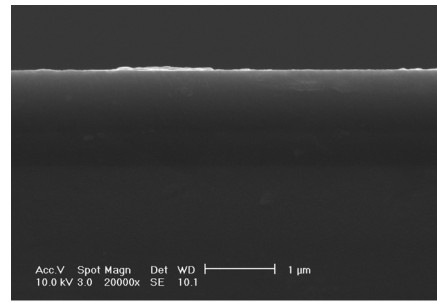
Fig. 3. Failure mode of DLC films.

되는 것으로 사료된다.

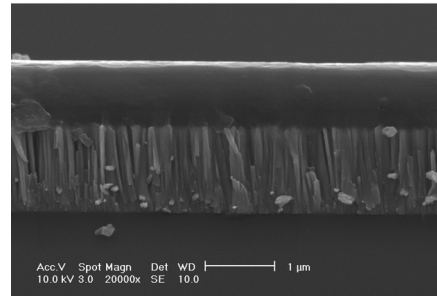
다층막 중간층으로 설계시에 Cr 3 μm의 역할보다 Si-C:H 박막과 DLC 박막의 계면 결합 특성이 중요하며 전체적으로는 Si-C:H 박막이 밀착력 향상에 영향을 미치는 인자로 사료된다.

다층막의 경우 Cr의 두께가 1 μm 이하에서는 기재와 Cr 중간층 사이의 인성이 낮아 응력을 완화시키는 역할이 감소되어 밀착력에 나쁜 영향을 미친 것으로 보인다. 또한 Si-C:H 박막과 Cr 박막 간의 계면 결합 특성이 낮기 때문에 Si-C:H/DLC 구조에서 소성 변형이 발생되면 박막의 파괴 모드에 의해 Cr-Si-C:H, Cr-금속기재의 계면에서 박리가 진행되는 것으로 사료된다. 그림 3(b)는 Cr 중간층과 Si-C:H/DLC 박막 간의 박리현상을 나타낸 것으로 Rokwell C indenter를 이용하였다. 제조된 박막에 압자를 이용하여 기재와 박막에 소성 변형을 통한 기재와 박막간의 변화를 살펴본 것으로서 사진에 나타난 박리 현상은 Cr 박막과 Si-C:H 박막을 보여주고 있다.

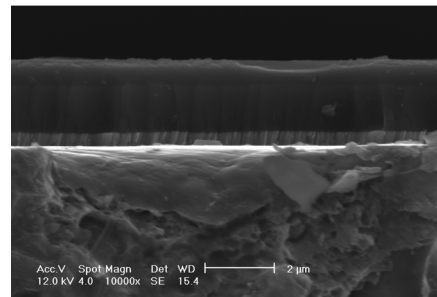
Cr의 두께가 1 μm 이하에서는 외부충격에 대한 buffer layer로서의 역할이 떨어지고 중간층의 두께가 증가되면 Cr 중간층과 TMS 소스에 포함되어 있는 메틸기의 화학 반응에 따른 일부 부분적인 탄소 원자들이 CrC를 형성<sup>18)</sup>하고 Cr과 Si-C:H 박막간의 구조 안정화에 따른 계면을 연결하는 매개체 역할



(a) Si(100)/Si-C:H/DLC



(b) Si(100)/Cr/DLC



(c) STD11/Cr/Si-C:H/DLC

Fig. 4. Cross sectional view of single and multi-interlayer.

을 하는 것으로 사료된다. 그리고 TMS 소스를 이용한 Si-C:H 중간층이 DLC 박막의 내부응력을 감소시키는 역할과 Cr 중간층과의 계면 결합 특성 증가로 인한 밀착력을 향상시키는 factor로 사료된다.

STD11 시편을 이용하여 STD11/Si-C:H/DLC 박막, STD11/Cr/Si-C:H/DLC 박막간의 밀착력 향상 원인을 SEM과 EDX 분석을 통하여 계면결합특성을 고찰하였다. 그림 4는 단층막 중간층과 다층막 중간층의 단면사진을 나타내었다. Si-C:H 박막과 DLC(a-C:H) 박막간의 경계 구분이 모호한 반면 Cr 박막과 DLC 박막 간에는 뚜렷한 경계를 보이고 있으며 Cr 박막의 미세구조가 주상조직으로 성장한 것을 보여준다.

그림 4(a)와 같이 TMS 소스를 이용한 Si-C:H 단층막 중간층 형성 시에 DLC 박막과 계면간의 구분이 쉽지 않는 것으로 보아 계면 결합특성이 우수한 것을 알 수 있다. EDX 분석을 통한 정성 분석으로 Si-C:H 단일막 중간층의 각 원소 별 무게 백

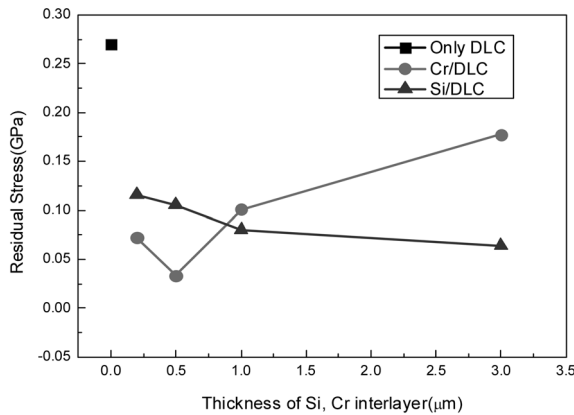


Fig. 5. Residual stress of metal single-layer on Si wafer.

분율이 Si가 40.3 wt%, C가 43.3 wt%로 나타내었다. 그림 4(c)는 STD11 위에 스퍼터링법으로 Cr 박막을 증착하고 그 위에 PECVD 법을 이용하여 Si-C:H 중간층과 DLC 박막을 제조한 단면 이미지로서 다층막 중간층의 결합 특성을 잘 보여주고 있다. STD11 강 위에 증착한 Cr 박막과 Si-C:H 박막의 구분이 모호한 것을 알 수 있다. 이는 Si-C:H 박막의 탄소 및 규소가 Cr 박막으로 이동하고 Cr이 Si-C:H 박막으로 이동하여 상호 계면결합력이 증가한 것으로 보이며 기재/Cr/Si-C:H/DLC 박막의 다층 구조에서 밀착력이 향상되었다. Cr 중간층에서 Si와 C의 무게 백분율의 각각 2.9 wt%와 9.5 wt%가 존재하였고 Si-C:H 중간층에서는 Cr의 무게 백분율이 17.4 wt%가 존재하는 것으로 보아 Cr/Si-C:H 중간층에 탄소(C)원자를 매체로 하여 다층막들의 서로 상호 확산을 통하여 금속 중간층 형성의 목적인 응력 완화와 계면 결합 특성이 향상되어 밀착력 증가와 잔류응력 감소에 영향을 준 것으로 사료된다.

이러한 DLC 박막의 잔류응력은 중간층에 의해 완화되며 중간층 두께 변화에 따른 박막의 잔류응력 변화를 그림 5에 나타내었으며 Si 기판위에 순수한 DLC 박막을 약 1 μm 두께로 제조하여 측정 한 잔류응력은 0.27 GPa을 나타내었다. 그리고 Si-C:H 중간층 두께 변화에 대한 DLC 박막의 잔류응력이 감소하는 이유에 대해 앞서 설명하였으며 Cr 중간층은 두께가 증가할수록 Cr 내부 인성이 증대되어 DLC 박막의 잔류응력이 증가하였다. 즉, Cr과 Si-C:H 중간층은 DLC 박막의 높은 압축응력을 완화시켰다.

### 5. 결 론

DLC 박막은 금속기체에 우수한 밀착력의 확보가 어렵다. 그러나 중간층을 이용하여 금속기체와의 결

합력 및 중간층과 DLC 박막간의 결합력을 증가시켜 밀착력을 증가시킬 수 있다. Cr과 Si-C:H 단층막 중간층과 이들의 다층막을 증착 후 DLC 박막을 제조하게 되면 잔류응력완화와 밀착력을 향상할 수 있었다.

Cr 중간층은 1 μm 이상에서 12 N의 밀착력을 보였고 반면에 Si-C:H 중간층은 1 μm 두께를 정점으로 최대 16 N의 밀착력을 나타내었다. 두 중간층을 적층한 박막구조에서, Cr 3 μm/Si-C:H 1 μm에서 최대 33 N의 밀착력을 보였다. 중간층 구조의 DLC 박막에서 Si-C:H 중간층과 금속기체와의 결합성에 따라서 전체 박막의 밀착력이 좌우되었다.

### 참고문헌

1. A. Matthews, S. S. Eskildsen, *Diam. Relat. Mater.*, 3 (1994) 902.
2. H. Dimigen, H. Hubsch, *Philips Tech. Rev.*, 41(6) (1984) 186.
3. A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 507.
4. K. Taube, M. Grischke, K. Bewilogua, *Surf. Coat. Technol.*, 68/69 (1994) 662.
5. M. Morgan, *Thin Solid Films*, 7 (1971) 313.
6. C. Weissmantel, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (1981) 179.
7. G. Fedosenko, A. Schwabedissen, J. Engemann, E. Braca, L. Valentini, J. M. Kenny, *Diam. Relat. Mater.*, 11 (2002) 1047.
8. T. Michler, M. Grischke, I. Traus, K. Bewilogua, H. Dimigen, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 459.
9. K. Oguri, T. Arai, *J. Mater. Res.*, 5(11) (1990) 2567.
10. K. Oguri, T. Arai, *Surf. Coat. Technol.*, 47 (1991) 710.
11. K. Oguri, T. Arai, *J. Mater. Res.*, 7(6) (1992) 1313.
12. H. Dimigen, H. Hubsch, *Philips Tech. Rev.*, 41(6) (1984) 186.
13. H. Mori, H. Tachikawa, *Surf. Coat. Technol.*, 149 (2002) 225.
14. Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.*, 82 (1996) 76.
15. J. G. Deng, M. Braun, *Diam. Relat. Mater.*, 4 (1995) 936.
16. X. He, W. Li, H. Li, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14(4) (1996) 2039.
17. W.-C. Gu, S.-H. Kim, S.-R. Lee, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 30 (1992) 1438.
18. V. Singh, J. C. Jiang, E. I. Meletis, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 150.
19. P.-C. Tsai, Y.-F. Hwang, J.-Y. Chiang, W.-J. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 5350.
20. J. F. Zhao, P. Lemoine, Z. H. Liu, J. P. Quinn, P. Maguire, J. A. McLaughlin, *Diam. Relat. Mater.*, 10 (2001) 1070.