



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 5, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.5.190>

Linear Ion Source에 의해 증착된 Diamond-Like Carbon(DLC) 박막의 질화층 형성에 따른 밀착력 특성 연구

신창석^a, 박민석^b, 권아람^b, 김승진^b, 정원섭^{a*}

^a부산대학교 공과대학 재료공학과, ^b한국생산기술연구원 동남권지역본부

Study on the Adhesion of Diamond Like Carbon Films Using the Linear Ion Source with Nitriding Layers

Chang Seouk Shin^a, MinSeok Park^b, Kwon Ah Ram^b,
Seung Jin Kim^b, Won Sub Chung^{a*}

^aPusan National University Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

^bKorea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received October 10, 2011 ; revised October 27, 2011 ; accepted October 28, 2011)

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) has many outstanding properties such as low friction, high wear resistance and corrosion resistance. However, it is difficult to achieve enough adhesion on the metal substrates because of weak bonding between DLC film and the metal substrate. The purpose of this study is to enhance an adhesion of DLC film. For improving adhesion, the substrate was treated by active screen plasma nitriding before DLC film depositing. Nitrided substrates were investigated by Glow Discharge Spectrometer (GDS), Micro-Vickers Hardness. DLC films were deposited on several metals by linear ion source, and characteristics of the films were investigated using nano-indentation, Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The adhesion was measured by scratch tester. The adhesion of DLC films was increased when nitriding layer was formed before DLC deposition. Therefore, the adhesion of DLC film can be enhanced as increasing the hardness of materials.

Keywords: Adhesion, DLC film, Nitriding, Hardness, Linear ion source

1. 서 론

Diamond-Like Carbon(DLC) 박막은 낮은 마찰계수, 높은 내마모성과 내식성 등과 같은 우수한 물리적, 화학적 특성을 가지고 있다. 따라서, DLC 박막은 자동차 엔진부품, 알루미늄 가공공구, 금형 보호 코팅 등의 다양한 응용분야에 적용이 가능한 코팅이다¹⁻⁴⁾. 특히, DLC 박막은 낮은 마찰계수와 높은 경도로 인해 자동차 산업에서 요구되는 저마찰 및 내마모성 향상에 기여할 수 있는 매력적인 박막으로 현재 자동차 엔진의 일부 부품에 적용이 되고

있다. 또한, DLC 박막은 상온에서 단시간이면 층분하기 증착되기 때문에 매우 경제적이다⁵⁾ 기계부품, 공구류, 금형류의 수명 향상 및 가공특성 향상을 위한 DLC 박막의 적용 연구가 활발히 진행되고 있다^{6,7)}. 그러나 DLC 박막은 금속소재와의 낮은 밀착력으로 응용범위가 한정되어 있다⁸⁾. 이 낮은 밀착력의 주원인은 DLC 박막의 높은 잔류응력과 다른 기판의 화학적 친화력을 감소시키는 탄소-탄소 결합의 불안정성 때문이다⁹⁾.

DLC 박막의 강에 대한 계면 밀착력(adhesion)을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있으며, 대부분의 연구는 모재와 DLC 박막 사이에 중간층(interlayer)을 형성시킴으로써 접착력을 향상시키고자 한

*Corresponding author. E-mail : wschung1@pusan.ac.kr

다¹⁰⁻¹²). 이 중 플라즈마 질화처리는 금속모재의 경도를 상승시키고 모재의 소성 변형을 억제시키기 때문에, DLC 박막이 파괴되지 않도록 DLC박막 증착 전 전처리 과정으로 사용된다¹³⁻¹⁶). 특히, 일반적인 플라즈마 질화처리와 달리 활성스크린 질화처리는 백화층(white layer)을 형성하지 않고 모재의 경면을 유지할 수 있어 질화공정 뒤 후처리 공정이 없이 바로 코팅 하지층으로 쓸 수 있는 장점을 가지고 있다¹⁷). 게다가 질화가 신속하게 일어날 뿐 아니라 온도분포의 균일성과 아크가 없는 등 기존 플라즈마 질화처리의 단점을 해결하였고, DLC나 카본 나노튜브 등 복합처리에도 탁월한 우수성을 보인다. 또한, 장치가 비교적 저가이며, 한번에 많은 처리를 할 수 있으므로 상업화에 적합한 공정으로 주목 받고 있다¹⁸). 따라서, 본 연구에서는 DLC 박막의 밀착력을 향상시키고자, 다양한 금속시편에 활성 스크린 질화 장비를 이용하여 질화처리를 하였다. DLC 박막은 질화처리된 시편과 질화처리되지 않은 시편의 표면에 Linear Ion Source에 의하여 증착하였다. 질화처리된 모재와 질화처리되지 않은 모재의 표면경도에 따른 DLC 박막의 밀착력에 대한 상관관계를 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 모재 및 전처리

본 실험에 사용된 시편은 S45C/STS304/SCM440/STD61이다. S45C는 크랭크축, 샤프트 축, 체인, 볼트, 너트 등에 사용되며, STS304는 가정용품, 옥내 배관, 자동차 부품, 의료기구, 건축자재, 화학, 식품공업 등에 사용되며, SCM440은 캠축, 기어, 볼트

너트, 크랭크축, 고장력 부품, 연결로드, 치차, 축류, 압류 등에 사용되며, 마지막인 STD61은 고온에서 사용되는 공구강이며 알루미늄과 아연 다이 캐스팅 금형에 가장 널리 사용되는 강재이다. 표 1은 각각의 시편의 화학적 조성을 나타내고 있다.

시편은 $\phi 22 \times 6$ mm 디스크 형태를 사용하였으며, 경면처리를 위해 #200, #400, #800, #1,200의 사포와 1 μ m, 3 μ m 알루미늄을 이용하여 기계적 연마를 실시하였다. 연마된 시편은 화학적 잔류물이나 이물질을 제거하기 위해 Trichloroethylene, Acetone 그리고 2-propanol로 초음파 세척기에서 각각 5분 동안 세척되었다.

2.2 질화처리

그림 1은 활성 스크린 플라즈마 질화시스템의 구조를 보여주고 있다. DC bias는 활성 스크린에, Pulse bias는 시편에 인가된다. 이때 사용된 스크린은

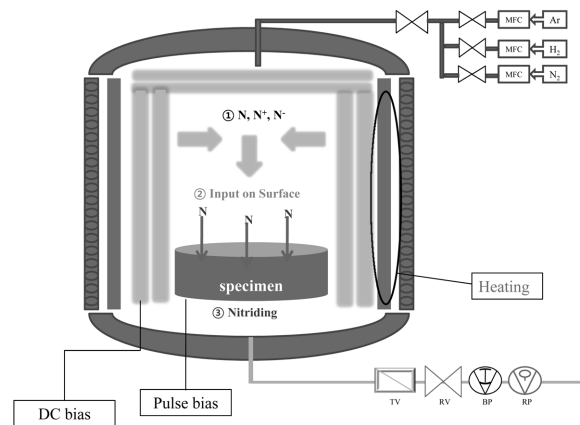


Fig. 1. The schematic diagram of active screen plasma nitriding system.

Table 1. Chemical composition (wt.%) of S45C / STS304 / SCM440 / STD61

Materials	Chemical composition (Wt.%)							
	C	SI	Mn	S	Cr	Mo	P	Ni
S45C	0.42~0.48	0.15~1.35	0.60~0.90	0.35	0.20	-	-	-
STS304	~0.08	~2.00	~2.00	-	18~20	-	0.04	8.0~10.50
SCM440	0.13~0.18	0.15~0.35	0.60~0.90	0.30	0.90~1.2	0.15~0.30	-	-
STD61	0.32/0.42	0.08/1.20	~0.50	0.03	4.50~5.50	1.00~1.50	~0.03	-

Table 2. The conditions for dual post plasma nitriding

$$P_b = 5 \times 10^{-4} \text{ torr}$$

Process	Process time (min)	Treatment pressure (torr)	Temperature (°C)	Gas			Active screen bias (A/V)	Substrate bias (A)
				N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Ar gas (sccm)		
Heating	60		450	500	-		-	
Cleaning	30	0.1	450		500	50	7	
Nitriding	240	0.1	450	300	900		20/600	

ø600 mm 내경에 1500 mm의 높이이며 ø10 mm의 구멍으로 타공되어 있다. 아르곤, 수소, 질소의 가스량은 가스유량제어계(Mass Flow Controller, MFC)로 제어하였다.

표 2는 질화공정에 관하여 나타나고 있으며, 세척된 시편에 활성 스크린 질화시스템에 의해 질화처리되었다. 질화공정 전에 시편을 챔버 내 장입 후 시편 표면의 산화물 생성을 억제하기 위해 질소 500 sccm 분위기에서 60분 동안 heating하였다. heating 후, 30분 동안 450°C에서 7A의 pulse bias를 가해준 상태에서 Ar etching을 하였다. 본격적인 질화는 450°C, 240분간, 300 sccm : 900 sccm의 질소, 수소 분위기에서 활성 스크린에 DC bias를 20 A, 600 V 인가한 상태에서 진행하였다.

2.3 DLC 박막 증착

그림 2는 리니어 이온 소스와 박막코팅장치의 구조를 보여주고 있다. LIS는 cathode와 anode 사이의 가스 흐름을 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 튕겨나가고 이온빔이 발생하여 이온들을 재료 표면에 증착한다. 표 3은 DLC 박막 증착조건을 나타내고 있으며, DLC 박막은 linear ion source에 의해 질화처리된 S45C/STS304/SCM440/STD61 시편과 질화처리되지 않은 시편 위에 Cr target을 이용하여 Cr 버퍼층을 형성한 뒤

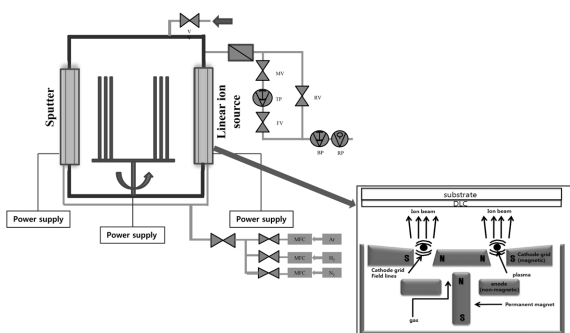


Fig. 2. The schematic diagram of hybrid deposition system.

증착되었다. DLC 박막 증착 전, LIS를 이용하여 50분 동안 -100 V의 bias voltage를 시편에 인가하여 아르곤 가스로 에칭(etching)하였다. 에칭 공정 후, 모재와 최종 DLC 박막 사이에 스퍼터링(sputtering)을 통하여 크롬(Cr)을 중간층(buffer layer)으로 증착시켰다. 에칭과 크롬 스퍼터링은 모재 표면에 손상을 주지 않고 충분한 밀착력을 얻기 위한 공정이다. 그 후 아세틸렌 가스로 DLC 박막을 증착하였다. 챔버 내 초기 진공은 5.0×10^5 Torr였고, 에칭과 버퍼층 증착시의 챔버 내의 온도는 250°C이고 DLC 박막 코팅시에는 가열(heating)을 중단한 상태에서 증착시켰다. 아르곤과 아세틸렌의 가스량은 가스유량제어계로 제어하였다. 직류전원공급기(DC Supply)를 통해 전원을 공급하고 모재(substrate)에 100 V의 바이어스 전압이 부가되었다.

2.4 질화층 및 박막 분석방법

질화처리된 시편의 단면경도는 마이크로 비커스 경도계(Micro Vickers Hardness, Model : Mitutoyo, HM-124)에 의해 측정되었다. 질화된 시편의 깊이때문에 성분분석은 GDS (Glow Discharge Spectrometer, Model : LECO, GDS850A)를 이용하여 분석하였다.

DLC 박막과 모재 사이의 미세조직은 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Model : Hitachi, S-4800)에 의해 관찰되었다. DLC 박막의 경도는 나노인덴테이션 (Nano-Indentation, Mode 1 : MTS System, MTS-XP)으로 측정하였다. 모재와 DLC 박막과의 밀착력 테스트는 지름 200 μm의 다이아몬드 팁을 사용하여 스크래치 테스터 (Scratch tester, Model : J&L Tech)의 의해 측정되었다. 스크래치 테스트의 하중은 0부터 8 mN의 거리 동안 1 N씩 30 N까지 균일하게 증가했으며, 속도는 0.2 mm/s이다. 굽힌 경로는 스크래치 시험기에 장착된 광학현미경에서 관찰되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 경도 측정

그림 3은 마이크로 비커스 경도계를 이용하여

Table 3. The conditions for DLC film deposition

$P_b = 5 \times 10^{-4}$ torr

Process	Deposited method	Voltage (V)	Current (A)	Temperature (°C)	Time (min)	Gas flow (sccm)	Substrate bias (-V)
Etching	LIS	1400 ± 50	0.6	250	50	80 (Ar)	100
Cr-sputter	sputter	-	5		20	80 (Ar)	
DLC	LIS	1400 ± 50	0.6		70	80 (C ₂ H ₂)	

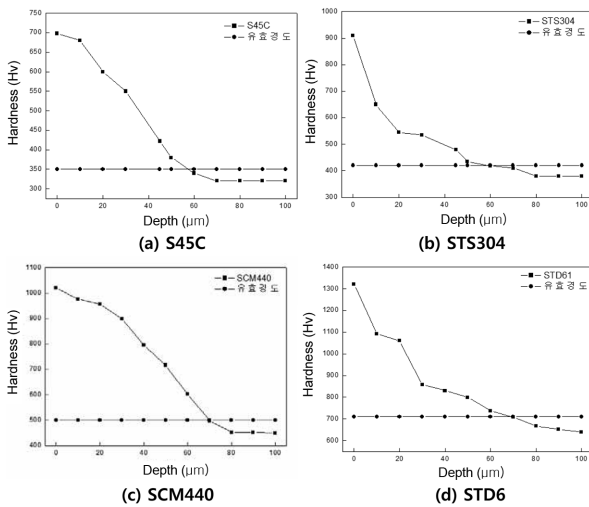


Fig. 3. Micro-hardness depth profiles of nitrided S45C/ STS304/SCM440/STD61.

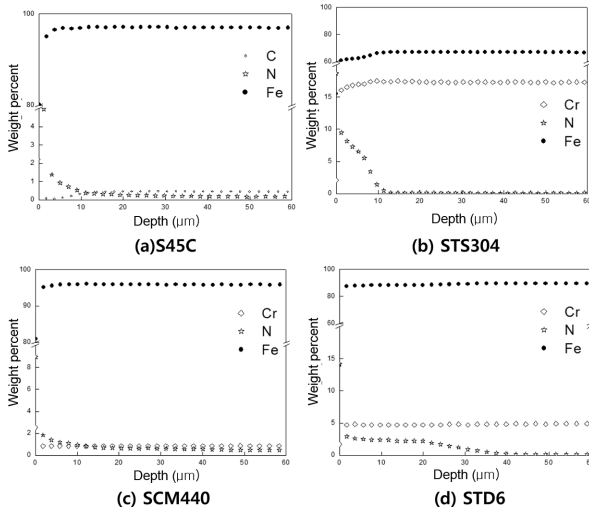


Fig. 4. GDS depth profile of nitrided S45C/SCM440/ STS304/STD61.

S45C/STS304/SCM440/STD61 질화처리된 시편의 깊이별 경도를 나타내고 있다. 시편의 단면을 50 g 의 하중으로 10 μm 깊이별로 측정하였다. 질화처리 된 S45C 시편은 표면에서 698 Hv 정도의 경도가 측정되었으나 20 m 이후 경도가 감소하였으며, 50 m 까지 유효경도인 350 Hv 보다 높은 경도를 나타내 었다. STS304 시편은 표면에서 약 910 Hv로 측정 되었고 약 60 m까지 유효경도인 410 Hv 보다 높게 측정되었다. SCM440 시편은 표면에서 약 1020 Hv 로 측정되었으며 70 m까지 유효경도인 500 Hv보다 높게 측정되었다. STD61 시편은 1320 Hv 표면경도 를 나타낸 후, 60 m까지 유효경도인 710 Hv보다 높 은 경도를 나타내었다. 질화처리 전 S45C/STS304/ SCM440/STD61 시편과 달리 질화처리 후 1.5배에 서 2배까지 시편의 경도가 상승된 것을 확인할 수

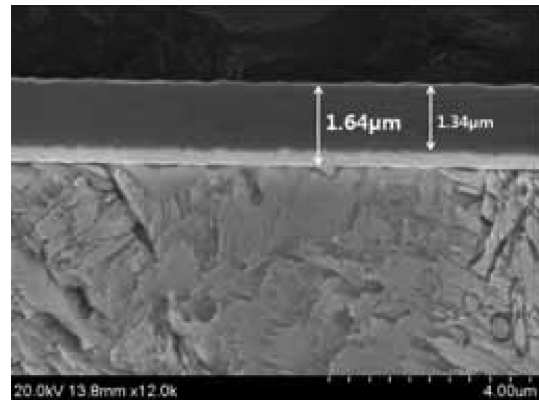


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of DLC film on nitrided STD61.

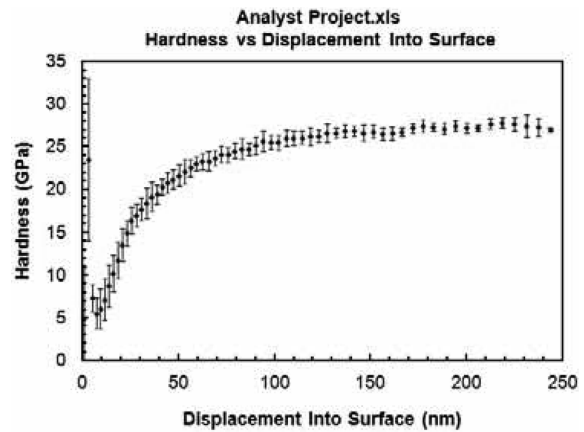


Fig. 6. Surface hardness of the DLC film measured by Nano-indentation.

가 있으며, 질화층과 모재의 유효경도차이가 비교 적 크게 나타나며, 그 경계의 구분이 확실하게 나 타난다는 것이다. 이는 합금성분이 많이 함유된 강 에서 나타나는 경도분포의 특징⁵⁾과 유사한 양상임 을 알 수 있었다.

3.2 질화층 GDS 분석

질화층 형성에 따른 깊이별 화학적 조성은 그림 4에서 나타내고 있는 것처럼 GDS을 이용하여 분 석하였다. S45C(a) 시편은 화학적 조성에 포함되지 않은 질소 이온이 질화처리 후 30 μm까지 측정되 었다. SCM 440(b) 시편은 약 60 μm까지 질소이온 이 검출되었으며, STS 304(c) 시편은 15 μm까지, STD61(d) 시편은 약 45 μm까지 질소 이온이 측정 되었다. 이는 활성 스크린 질화 장비에 의해 질소 이온이 시편에 표면에 확산된 것으로 보인다.

3.3 DLC 박막 단면사진 및 경도

그림 5는 질화된 시편 표면에 증착된 DLC 박막

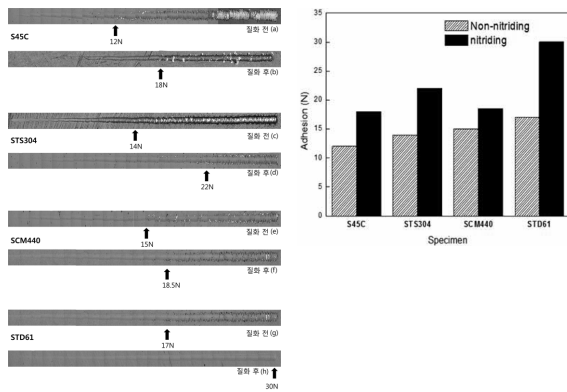


Fig. 7. The optical micrographs of the scratch tracks for the DLC films on the non-nitrided S45C(a) / STS304(c) / SCM440(e)/STD61(g) and nitrided S45C(b)/ STS304(d) / SCM440(f) / STD61(h).

의 단면사진을 나타내고 있다. 크롬 박막과 DLC 박막간의 뚜렷한 경계를 보이고 있으며, 크롬층의 두께는 약 0.3 μm이고 DLC 박막의 두께는 약 1.34 μm이다. 질화처리 후, 리니어 이온소스의 높은 에너지에 의해 증착된 DLC 박막은 매우 치밀하다. 따라서, 균열이나 pin hole과 같은 결함은 관찰되지 않았다¹⁹⁾.

나노 인덴테이션을 사용한 DLC 박막의 표면 경도값을 그림 6에서 나타내었다. DLC 박막과 같은 박막의 경도를 측정할 때, 모재와의 영향을 주지 않고 박막만의 두께를 측정해야하므로 일반적인 경도 측정으로는 구할 수 없다. 모재의 영향을 최소화하기 위하여 앞흔의 깊이는 0~500 nm로 설정하였고, 25군데를 측정하여 평균값을 내었다. DLC 박막의 표면 경도값은 20~25 GPa, 약 Hv 1961~2451로 측정되었다. 질화처리에 의해 향상된 모재의 경도보다도 높은 경도의 결과로 인해 DLC 박막이 증착됨을 알 수 있었다.

3.4 밀착력

그림 7은 질화처리된 S45C/STS304/SCM440/STD61 시편과 질화처리 하지 않은 시편에 각각 sputter를 이용하여 Cr 버퍼층을 형성시킨 후 증착된 DLC 박막의 스크래치 테스트 결과를 나타내고 있다. 질화처리 하지 않은 S45C/STS304/SCM440/STD61 시편에 증착된 DLC 박막은 12 N, 14 N, 15 N, 17 N에서 박막이 깨어졌고, 질화처리된 시편에 증착된 DLC 박막은 18 N, 22 N, 18.5 N, 30 N에서 박막이 깨어졌다. 그림 3과 비교하여, S45C/SCM440/STS304/STD61 시편에 질화처리 후 DLC 박막을 증착하였을 경우, DLC 박막의 밀착력은 모재의 경도상승에 따라 박막의 밀착력이 증

가함을 일 수 있었다. 질화층이 형성됨으로 인해 모재의 경도가 높아져, 모재와 DLC 박막과의 밀착력이 향상된 것으로 보이며, 향상된 모재의 표면경도는 DLC 박막간의 밀착력에 영향을 미치는 것으로 파악된다. 질화처리되지 않은 각각의 시편의 경우에도 STD61종의 시편의 표면경도가 제일 높기 때문에, 다른 S45C/SCM440/STS304 시편에 비해 밀착력이 제일 높게 측정되었다. 또한, 질화처리된 STD61 시편에 DLC 박막을 증착할 경우, 타 시편과 달리 모재의 경도가 제일 높은 STD61 시편의 밀착력이 제일 높게 측정되었다. 모재 표면경도가 DLC 박막의 밀착력에 영향을 준 것으로 사료된다.

4. 결 론

DLC 박막은 금속기재와 우수한 밀착력을 확보하기 어렵다. 그러나 모재의 표면경도를 향상시켜, 모재와 DLC 박막간의 밀착력을 증가시킬 수 있다. 활성 스크린 질화 장비를 활용하여 S45C/STS304/SCM440/STD61 시편에 질화처리를 하고, 질화처리한 시편과 질화처리하지 않은 시편 표면 위에 리니어 이온소스를 이용하여 DLC 박막을 증착한 후 이에 따른 밀착력을 측정하였다. S45C/SCM440/STS304/STD61 시편에 질화처리 후 모재의 표면경도가 상승함에 따라 DLC 박막과 모재의 밀착력이 상승하였다. 질화처리되지 않은 모재에도 표면경도가 높은 경우, DLC 박막과 모재와의 밀착력이 높은 것으로 측정되었다. 본 연구의 결과, 질화처리하는 모재의 표면과 DLC 박막 사이의 밀착력을 증가시키는 중간층으로서의 역할을 함과 동시에 모재의 경화 효과를 부여하여 밀착력을 더욱 증가시키는 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 수행되기에 이에 감사를 드립니다. 아울러 이 연구결과에 대해서 깊은 토론에 응해주신 정원섭 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Matthews, S. S. Eskildsen, *Diam. Relat. Mater.*, 3 (1994) 902.
2. H. Kakiuchi, T. Kobayashi, T. Terai, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 166-167 (2000) 415.

3. K. J. Clay, S. P. Speakman, N. A. Morrison, N. Tomozius, W. I. Milne, A. Kapoor, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 1100.
4. R. Lappalainen, H. Heinonen, A. Anttila, S. Santavirta, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 482.
5. G. H. Jeong, M. S. Hwang, M. H. Kim, C. Lee, J.-S. Park, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* 37 (1999).
6. H. Dimigen, H. Hubsch, *Philips Tech. Rev.*, 41(6) (1984) 186.
7. A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 507.
8. K. Taube, M. Grischke, K. Bewilogua, *Surf. Coat. Technol.*, 68-69 (1994) 662.
9. K.-R. Lee, K. Y. Eun, I. Kim, J. kim, *thin Solid films*, 388-378 (2000) 261-268.
10. H.-J. Spies, K. Hoeck, E. Broszeit, B. Matthes, W. Herr, *Surf. Coat. Tech.*, 60 (1993) 441.
11. T. Gredic, M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanov, *Thin Solid Films*, 228 (1993) 261.
12. M. Zlatanovic, *Surf. Coat. Tech.*, 45 (1991) 19.
13. E. Menthe, K. T. Rie, J. W. Schultze, S. Simson, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 412.
14. E. I. Meletis, A. Erdemir, G. R. Fenske, *Surf. Coat. Technol.* 73 (1995) 39.
15. B. Larisch, U. Brusky, H. J. Spies, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 205.
16. J. Choi, K. Soejima, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, (2011).
17. S. G. Kim, S. W. Kim, P. J. Brand, *J. Korean Soc. Heat Treatment*, 23 (2010) 3.
18. T. Czerwicz, H. Michel, E. Bergmann, *Surf. Coat. Technol.*, 108-109 (1998) 182-190.
19. W. R. Kim, C. J. Uoo, H. H. Jo, M. S. Park, W. S. Chung, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 42 (2009).