



플라즈마 질화처리한 사출금형소재의 비정질 탄소계 박막 증착에 따른 기계적 특성 향상 효과

김혜민^a, 김대욱^{b*}

^a신슈대학 물질화학과, ^b한국생산기술연구원

The effect of mechanical properties of carbon-based thin film on plasma nitrated injection mold steel

Hye-Min Kim^a, Dae-Wook Kim^{b*}

^aDepartment of Materials Chemistry, Shinshu University, Nagano 380-8553, Japan

^bAdvanced Manufacturing Process R&D Group, Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology, 55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan, 44313, Korea

(Received 05 September, 2023 ; revised 03 October, 2023 ; accepted 04 October, 2023)

Abstract

The carbon-based films have various properties, which have been widely applied in industrial application. However, it has critical drawback for poor adhesion between films and metal substrate. In the present work, we have deposited carbon-based films on injection mold steel by plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD). In order to improve adhesion, prior to film deposition, the substrate was nitrating-treated using PACVD. And its effect on the adhesion was investigated. Due to the pre-nitrating, the amorphous carbon nitride (a-CN:H) films presented 10 times higher adhesion (34.9 N) than that of un-nitrated. In addition, a friction coefficient was decreased from 0.29 to 0.15 for the amorphous carbon (a-C:H) due to improved adhesion. The obtained results demonstrated that pre-nitrating considerably improved the adhesion, and the relationship among adhesion, hardness, and surface roughness was discussed in detail.

Keywords : Plasma assistant chemical vapor deposition; Adhesion; Amorphous carbon nitride.

1. 서 론

비정질 탄소계 박막은 높은 경도, 내마모성, 내화학성 및 전기저항 특성을 갖는 박막으로 다양한 산업분야에 응용 및 연구되고 있다. 현재 하드디스크 같은 전자기기, 금형, 절삭공구, 광학적 특성을 이용한 IR 윈도우등에 적용되고 있으며 다양한 특성으로 인해 매우 넓은 영역의 적용분야를 가진다.[1-6]

특히 비정질 탄소계 박막은 자동차 및 기계 산업부

야에 있어서 우수한 물리적 특성인 고경도, 저마찰 특성을 이용한 금속 표면의 기능성 부여를 목적으로 활발하게 연구가 이루어지고 있다 [7,8]. 그러나 탄소계 박막은 높은 내부응력과 탄소결합의 이종소재와 친화력감소로 인하여 금속 소재에 대해 충분한 밀착력을 확보하기 어렵다는 문제점이 있다 [9,10]. 탄소계 박막의 산업적용을 위해서는 최소 30 N 이상의 밀착력을 확보하는 것이 필요하며 밀착력 확보를 위해서 현재 연구중인 방법에는 박막 내에 금속 원소를 첨가하여 박막의 내부응력을 제어하는 방법 [11,12], 박막과 모재간의 중간층을 형성시키는 방법 [13,14], 이종금속과의 다층박막을 형성시키는

*Corresponding Author : Dae-Wook Kim
Advanced Manufacturing Process R&D Group, Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology
Tel: +82-31-111-2222 ; Fax: +82-31-111-3333
E-mail: dwkim@kitech.re.kr

방법 등이 있으며 [15,16] 박막 제작에 있어 순차적 제어를 통해 내부응력을 제어하는 방법 또한 시행되고 있다 [17,18].

현재 연구되고 있는 비정질 탄소계 박막의 성막방법으로는 마크네트론 스퍼터법, 이온플레이팅법, 펄스 레이저 증착법, 음극아크증착법등의 PVD법과 플라즈마 화학기상증착법, Micro wave 플라즈마 CVD, ECR 화학기상증착법등의 CVD법이 연구되고 있다 [15,19-25].

본 연구는 사출금형 표면의 고경도, 저마찰화 및 밀착력증대를 목적으로 비정질 탄소계 박막인 a-C:H 및 a-CN:H 박막을 사출금형 소재(KP4)에 플라즈마 화학기상증착(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition : PACVD)법을 이용하여 제작하였다. 박막은 사출금형 소재인 KP4에 직접 혹은 플라즈마 질화처리 후 연속 공정을 통하여 비정질 탄소계박막을 제작하였으며 제작된 박막의 경도, 밀착력, 마찰계수를 측정하여 물리적 특성을 평가하였다. 또한 박막의 마찰, 마모에 대한 특성을 살펴보기 위하여 마모흔을 3차원 표면 조도기를 이용하여 관찰하였으며 플라즈마 질화처리가 비정질 탄소계 박막의 기계적 특성에 미치는 영향의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 박막증착

본 실험에 사용된 시편은 50 × 50 × 5 mm의 각형인 사출금형 소재(KP4)를 사용하였고 화학적 조성은 Table 1.에 나타내었다. 사출금형 소재는 진공용기 장입 전 경면연마하고 에탄올과 아세톤에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시하였다. 비정질 탄소계 박막은 CH₄(40 sccm)와 CH₄+N₂(20:40 sccm) 가스를 반응가스로 이용하여 0.05 Torr 진공도에서 Pulsed DC전원을 사용하여 바이어스 전압 550 V(duty: 40%)로 사출금형 소재(KP4)에 수소화 비정질 탄소 (a-C:H) 및 수소화 비정질 질화탄소 (a-CN:H) 박막을 증착하였다. 플라즈마질화처리는 선행연구를 통하여 확립된 온도조건인 400 °C에서 아르곤 분위기하에 바이어스전압 600 V를 인가하여 30분간 기판의 오염물질을 제거하였고 이후 진공도 1 Torr 에서 질소와 수소를 각각 130

sccm과 70 sccm으로 혼합하여 3시간 동안 바이어스 전압 600 V(duty: 40%)로 플라즈마 질화처리하였으며 플라즈마 질화 후 약 700 nm 두께의 a-C:H 및 a-CN:H 박막을 플라즈마 질화처리에 연속적으로 시행하였다.

2.2 박막특성분석

제작된 시편은 마이크로 비커스경도기(Mitsutoyo, HM-124)를 이용하여 경도를 측정하였고 마찰계수는 상대재로서 베어링강 SUJ2 ball을 이용한 Ball on disc 타입의 Tribometer (JNL, JLPR06-B)를 사용하여 인가하중을 5 N, 회전속도를 100 mm/s 로 하여 측정하였다. 또한 마찰, 마모에 대한 특성을 고찰하기 위해 마모흔의 표면을 3차원 표면 조도기 (Veeco, Detak 150)를 이용하여 마모깊이 및 넓이를 관찰하였다. 표면 조도가 박막의 특성에 미치는 영향을 보기 위해 원자현미경 (Parksystem, XE-70)으로 표면조도를 관찰하였고 박막과 기판의 계면을 투과전자현미경 (JEOL, JEM-2100F)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 밀착력은 스크래치 테스터 (CSM, Revetest)로 0~50 N 까지 하중을 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 질화 (PN: Plasma Nitriding) 후 연속 공정으로 비정질 탄소계 박막을 증착하고 그에 대한 물성의 변화를 비교하였다. 본 연구에서 a-C:H 와 a-CN:H 박막은 박막증착 시 수소와 질소의 탄소와 sp³ 결합증가에 따른 경도 향상의 목적으로 증착되었다. Fig. 1은 PN과 박막증착에 따른 표면조도를 나타내고 있다. 무처리 KP4 시편의 평균 거칠기는 0.63 nm로 측정되었고 PN 처리에 따라 평균 거칠기는 16.80 nm로 거칠어진 표면을 나타내었다. 박막의 증착에 따라 a-C:H에서 20.550 nm, a-CN:H에서 21.939 nm의 평균 거칠기로 박막 증착시 표면 거칠기가 약 4~5nm 증가하는 것으로 나타났으며 초기 표면형상을 전사하여 성장한 것을 확인하였다.

PN 처리와 박막증착에 따른 경도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 무처리 KP4의 표면경도는 320 HV0.1로 측정되었고 PN 처리에 따라 경도는 두 배

Table 1. Chemical composition of KP4 steel

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
wt%	0.345	0.25	0.975	0.025	0.02	0.45	1.2	0.25	balance

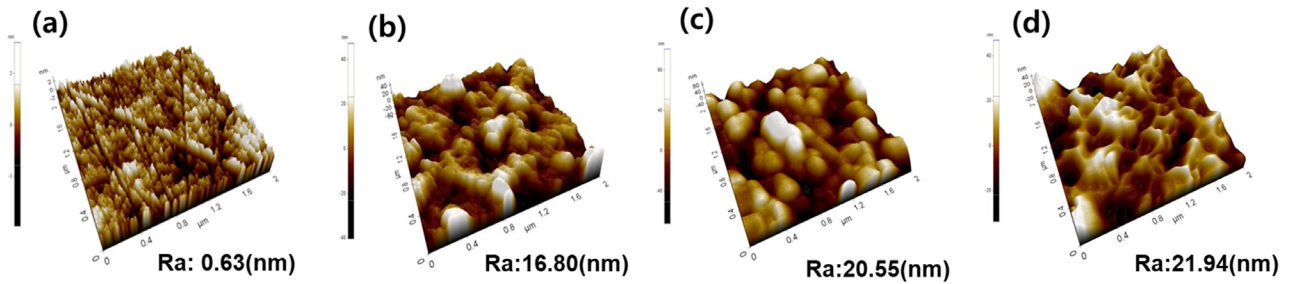


Fig. 1. AFM images of amorphous carbon-based films deposited at the various process (a) Bare KP4, (b) Nitriding, (c) Nitriding/a-C:H, (d) Nitriding/a-CN:H.

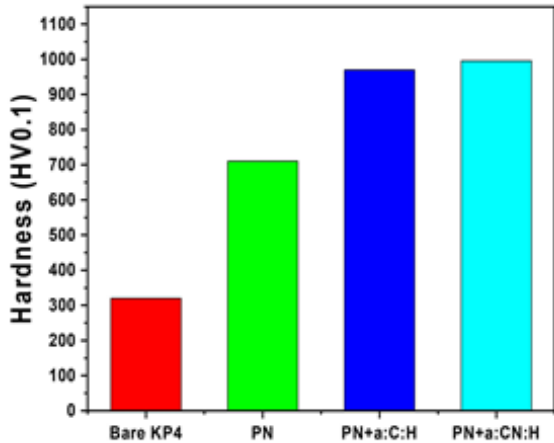


Fig. 2 Hardness measurements of amorphous carbon-based films deposited at the various processes.

이상 증가하여 710 HV0.1을 나타내었다. PN 처리에 따른 모재 경도의 증가는 경한 하지층에 의해 마찰과 충격으로부터 박막을 지지하는 효과를 기대할 수 있다. 박막 증착에 따른 경도 변화는 a-C:H에서 971 HV0.1, a-CN:H에서 996 HV0.1로 200 HV0.1 이상 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 표면의 경도 증가는 직접적인 외부의 마찰과 충격에서 박막의 손상을 줄일 수 있으므로 마찰특성 및 밀착력 등의 기계적 특성에 큰 영향을 미치게 되고 이에 따른 특성변화는 다른 분석들을 통해 확인 할 수 있다 [26].

PN처리와 박막증착에 따른 마모특성을 분석하기 위해 마찰마모시험을 통하여 측정된 마찰계수의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. PN 처리시의 평균 마찰계수는 0.44를 나타내어 높아진 경도에 따라 마찰계수가 처리되지 않은 경우보다 감소하지만 PN 처리 후 a-C:H와 a-CN:H 박막을 증착한 경우에는 초기 길들임 구간을 제외한 평균 마찰계수가 각각 0.14, 0.21을 나타내어 박막증착에 따라 마찰계수가 상대적으로 크게 감소하였다. 일반적으로 마찰계수는 상대재인 마모볼과의 접촉에 따른 전단응력과 접촉면의 크기에 비례한다 [27]. PN 처리에 의해 경도가 높아진 표면은 접촉

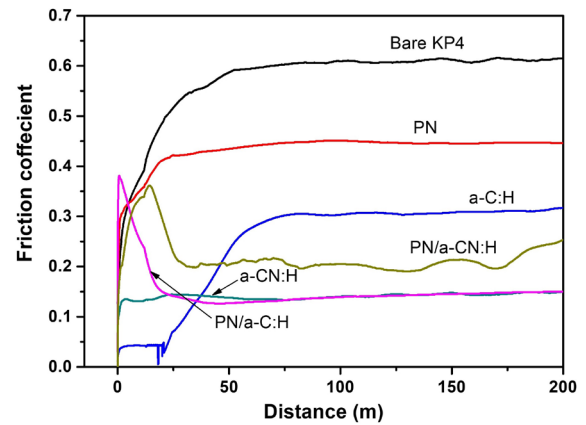


Fig. 3 Friction coefficient of amorphous carbon-based films deposited at the various processes.

면은 줄어들지만 전단강도의 증가에 의해 마찰계수가 크게 줄어들지는 않는다. PN 처리 후에 비정질 탄소계 박막을 증착시키게 되면 하중이 높은 경도를 가지는 층에 의해 지지될 수 있으며 코팅층에 의해 전단응력 또한 낮출 수 있어 마찰특성이 향상되는 것으로 생각된다. PN 처리를 하지 않고 a-C:H와 a-CN:H 박막만 증착한 경우에는 초기 길들임 구간을 제외한 평균 마찰계수가 각각 0.29, 0.15를 나타낸다. PN 처리 후에 증착된 a-C:H와 a-CN:H 박막을 증착한 경우의 마찰계수와 비교해 보면 a-C:H 박막은 PN 처리한 시편보다 마찰계수가 증가한 것을 볼 수 있다. a-C:H 박막의 마모거리에 따른 마찰계수의 변화를 보면 초기 25 m 구간까지는 0.05 이하의 가장 낮은 마찰계수를 나타내지만 지속적인 마모가 진행됨에 따라 마찰계수는 점차 증가하여 75 m 구간에서 부터는 0.29의 마찰계수를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 a-C:H 박막의 높은 내부응력과 그로 인한 기판과의 낮은 밀착력에 의한 것으로 박막의 밀착력을 증가시키게 되면 보다 낮은 마찰계수를 가질 수 있을 것으로 생각된다. 하지만 a-CN:H 박막을 PN 처리된 것과 처리되지 않은 것을 비교해 보면 PN 처리시에 마찰계수가 증

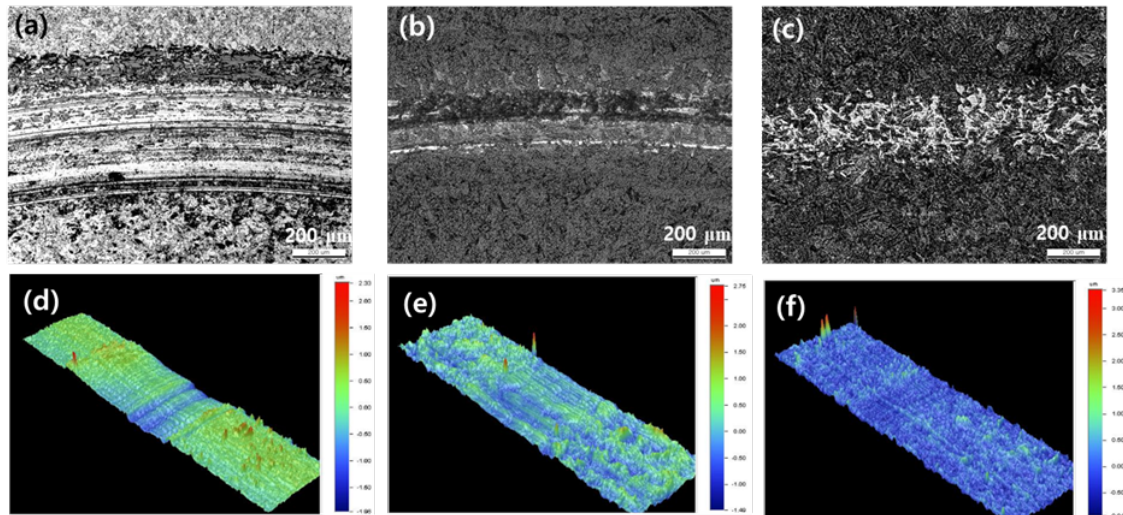


Fig. 4 Optical microscope and 3D profile images of after friction test of amorphous carbon-based films deposited at the various process (a, d) PN, (b, e) PN/a-C:H, and (c, f) PN/a-CN:H.

가한 결과를 나타내었다. 이는 PN 처리로 인한 증가된 표면거칠기의 영향으로 생각된다. 또한 초기 마찰계수의 증가도 시험편 표면의 조도로 인한 초기 길들임에 의해 증가한 것으로 생각되며 시간의 경과에 따라 안정되는 경향을 나타낸다.

마모흔적에 대한 광학현미경 관찰과 3D 프로파일 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. PN 처리 시편의 마모 넓이는 약 400 μm로 관찰되었고 박막 증착에 따라 마모흔적이 감소되는 것을 확인하였다. 3D 프로파일을 통한 마모 깊이의 관찰은 PN 처리 시편은 마모흔적의 중심부에서 약 1.5 μm 정도 깊이로 마모된 것을 나타낸다. 그러나 a-C:H와 a-CN:H 박막을 증착했을 때는 두드러진 마모흔적을 나타내지 않고 약 0.3 μm 미만의 흔적만 관찰되었고, 이는 박막 증착에 따른 경도 증가와 마찰특성 향상에 따른 것으로 생각된다.

비정질 탄소계박막의 문제점인 낮은 밀착력이 PN처리에 따라 향상되는 것을 알아보기 위해 PN 처리 유무에 따른 박막의 밀착력을 비교해 보았다. 밀착력은 0.2 mm/s의속도로 50 N까

지 하중을 인가하였고 광학현미경으로 Critical load(Lc2)를 측정하였다. Fig. 5를 보면 a-C:H와 a-CN:H 박막에서 각각 2.6 N, 3.8 N의 밀착력을 나타내고 있고 PN 처리에 따라 밀착력이 각각 20.7 N, 34.9 N으로 약 10배 증가하는 것으로 나타났다. PN처리로 인해 밀착력이 증가하는 것에는 여러 가지 요인이 작용하는 것으로 생각된다. PN 처리로 인해서 320 HV0.1의 모재경도가 710 HV0.1로 두배 이상 증가되어 보다 경한 하지층에 의해 박막이 지지될 수 있다. 또한 PN 처리에 따른 박막 증착전 기판의 표면거칠기가 증가하였고 이에 따른 밀착력의 미치는 영향을 알아보기 위해 PN 처리 유무에 따른 박막과 기판의 계면을 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. PN 처리하지 않은 경우는 굴곡이 없는 평평한 계면을 나타내고 있지만 PN 처리에 따라서 계면에 100 nm 이상의 단차가 있는 것을 확인 하였다. 이러한 계면의 굴곡은 기판과 증착된 박막의 맞물림에 따라 접촉면적의 증가와 앵커링 현상(anchoring effect)을 발생시켜 밀착력 향상에 영향을 미친것으로 생각된다 [28].

a-C:H	
a-CN:H	
Nitriding + a-C:H	
Nitriding + a-CN:H	

Fig. 5 Adhesion measurements of amorphous carbon-based films deposited at the various processes.

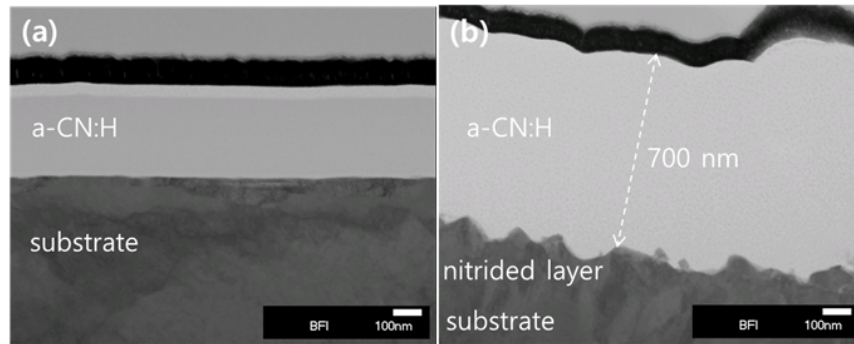


Fig. 6 Interface of amorphous carbon-based films between the substrate and films (a) a-CN:H, (b) Nitriding/a-CN:H

4. 결 론

사출금형 소재 표면의 고경도 저마찰화를 목적으로 PN 처리와 탄소계 박막인 a-C:H 및 a-CN:H 박막을 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 제작한 샘플에 대한 연구결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 비정질 탄소계 박막의 밀착력은 PN 처리와의 연속공정에 의해 약 10배의 밀착력이 증가하는 것으로 확인되었다. 박막의 밀착력 증가에 영향을 미치는 요인으로는 PN 처리에 의해 기판소재의 경도가 약 2배로 향상되어 보다 경한 지지층에 의해 밀착력이 증가한 것으로 생각된다. 또한 PN 처리에 의해 거칠어진 기판 표면과 박막의 계면으로 인한 접촉면적의 증가와 앵커링 현상이 박막의 밀착력 증가에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 박막의 밀착력의 증가는 마찰특성을 향상시켜 마찰계수와 마모율을 감소시키는 것으로 확인되었고, PN 처리에 의해 향상된 사출 금형 소재의 물성은 비정질 탄소계 박막을 증착함으로써 고경도, 저 마찰의 탄소계 박막의 특성을 가져 더욱 향상되는 것을 확인하였다.

References

- [1] N. Kumar, H. Schmidt, C. Xie, Diamond-based field emission flat panel displays, *Solid State Technology*, 38 (1995) 71.
- [2] P. Stumm, D.A. Drabold, P.A. Fedders, Defects, doping, and conduction mechanisms in nitrogen-doped tetrahedral amorphous carbon, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 1289.
- [3] E. Marotta, N. Bakhru, A. Grill, V. Patel, B. Meyerson, Diamond-like carbon as an electrical insulator of copper devices for chip cooling, *Thin Solid Films*, 206 (1991) 188.
- [4] F. He, P. L. Wong, X. Zhou, Wear properties of DLC-coated steel rollers running with highly contaminated lubrication, *Tribology International*, 43 (2010) 990-996.
- [5] T. V. Semikina, A. N. Shmyryeva, Optical, anti-reflective and protective properties of diamond and diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*, 11 (2002) 1329-1331.
- [6] N. Dwivedi, S.Kumar, S. Singh, H. K. Malik, Oxygen modified diamond-like carbon as window layer for amorphous silicon solar cells, *Solar Energy*, 86 (2012) 220-230.
- [7] B. Podgornik, J. ViZintin, Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 1982-1989.
- [8] R. Cruz, J. Rao, T. Rose, K. Lawson, J.R. Nicholls, DLC-ceramic multilayers for automotive applications, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 2055-2060.
- [9] K. Taube, M. Grischke, K. Bewilogua, Improvement of carbon-based coatings for use in the cold forming of non-ferrous metals, *Surface and Coatings Technology*, 68 (1994) 662.
- [10] K. R. Lee, K. Y. Eun, I. Kim, J. kim, Design of w buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels, *Thin Solid Films*, 377 (2000) 261-268.

- [11] T. Takeno, T. Sugawara, H. Miki, T. Takagi, Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 1023-1027.
- [12] W. J. Wu, M. H. Hon, The effect of residual stress on adhesion of silicon-containing diamond-like carbon coatings, *Thin Solid Films*, 345 (1999) 200-207.
- [13] L. F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos, E. J. Corat, V. J. T. Airoidi, The effect of residual stress on adhesion of silicon-containing diamond-like carbon coatings, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 375-379.
- [14] B. H. Lung, M. J. Chiang, M. H. Hon, Effect of gradient a-SiC_x interlayer on adhesion of DLC films, *Mater. Chemical Physics*, 72 (2001) 163-166.
- [15] R.F. Huang, C.Y. Chan, C.H. Lee, J. Gong, K.H. Lai, C.S. Lee, K.Y. Li, L.S. Wen, C. Sun, Wear-resistant multilayered diamond-like carbon coating prepared by pulse biased arc ion plating, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1850-1854.
- [16] L. Hongxi, J. Yehua, Z. Rong, T. Baoyin, Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID, *Vacuum*, 86 (2012) 848-853.
- [17] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu, Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2153-2160.
- [18] W. Zhang, A. Tanaka, B. S. Xu, Y. Koga, Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 1361-1367.
- [19] C. G. Fountzoulas, J. D. Demaree, J. K. Hirvonen, J. D. Kleinmeyer, Nitrogen ion implantation of silicon-containing diamond-like carbon (Si-DLC) coatings synthesized by ion beam assisted deposition, *Surface and Coatings Technology*, 103-104 (1998) 104-108.
- [20] A. A. Voevodina, J. G. Jonesa, T. C. Backa, J. S. Zabinskia, V. E. Strel Tnitzkib, I.I. Aksenov, Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions, *Surface and Coatings Technology*, 197 (2005) 116-125.
- [21] S. Adhikari, A. M. Omer, S. Adhikary, M. Rusop, H. Uchida, M. Umeno, Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 913-916.
- [22] N. A. Sánchez, C. Rincon, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto, Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 373 (2000) 247-250.
- [23] K. Y. Lia, Z. F. Zhoua, I. Bellob, C. S. Lee, S. T. Lee, Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates, *Wear*, 258 (2005) 1577-1588.
- [24] H. Miki, T. Takeno, T. Takagi, Tribological properties of multilayer DLC/W-DLC films on Si, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5414-5418.
- [25] L. Hongxi, J. Yehua, Z.Rong, T. Baoyin, Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID, *Vacuum*, 86(2012)848-853.
- [26] W. Tillmann, A. Fehr, D. Stangier, M. Dildrop, Influences of substrate pretreatments and Ti/Cr interlayers on the adhesion and hardness of CrAlSiN and TiAlSiN films deposited on Al₂O₃ and ZrO₂-8Y₂O₃ thermal barrier coatings, *Results in Physics*, 12 (2019) 2206-2212.
- [27] X. He, Z. Liu, L. B. Ripley, V. L. Swensen, I. J. Griffin-Wiesner, B. R. Gulner, G. R. McAndrews, R. J. Wieser, B. P. Borovsky, Q.

J. Wang, S. H. Kim, Empirical relationship between interfacial shear stress and contact pressure in micro-and macro-scale friction, *Tribology International*, 155 (2021) 106780.

[28] M. Tahara, N. K. Cuong, Y. Nakashima, Improvement in adhesion of polyethylene by glow-discharge plasma, *Surface and Coatings Technology*, 174 (2003) 826-830.