

# PE-CVD방법을 이용한 DLC 박막의 기계적특성 평가

강석주, 이진우, 김석삼\*  
경북대학교 대학원 기계공학과  
\* 경북대학교 기계공학부

## Mechanical Property Evaluation of Diamond-like Carbon Coated by PE-CVD

Seog Ju Kang, Jin-Woo Yi, Seock Sam Kim\*

Graduate School, Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University

\* Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University

---

**Abstract** -In this research, DLC thin films are produced as several hundred nm thickness by PE-CVD method. And then these thin films are estimated tribological characteristics to find out useful possibilities as a protecting film for high-quality function and life extension at MEMS by mechanical properties observation . These are measured thickness and residual stress of DLC coating. Compared after measuring friction coefficient, adhesion force, hardness, cohesive force of coating films. As results all test, we can decide several conclusions. First, friction coefficient decreased, as the load increased. otherwise, friction coefficient increased, as thickness of coating film increased under low load(1~50mN). Secod, adhesion force increased as thickness of coating films. Third, hardness of coating film is affected by substrate coating film when it is less than thickness of 300nm and it has general hardness of DLC coating film when it is more than thickness of 500nm. Fourth, cohesive force of coating film is complexly affected by hardness, adhesion force, residual stress, etc.

**Keyword**-Diamond-like carbon, Friction coefficient, Adhesion force, cohesion

### 1. 서론

산업수준이 향상됨에 따라 산업전반에서 전자, 기계적 기능을 복합적으로 수행하는 고집적, 미세화 된 소형가공 부품에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 기계부품에 서는 표면적 대 질량의 비가 증가하여 안

정된 성능의 확보와 내구성을 위하여 각 부품의 윤택성과 내마모성을 제어하 여야 할 필요가 있다.

DLC(diamond-like carbon : 다이아몬드상 카본)는 비정질 고상 카본 필름의 하나로 다이아몬드와 유사한 우수한 트라이볼

로지 특성과 화학적 안정성, 전기 절연성, 광학적 특성을 가지고 있어 전자기기, 고성능 기계류 부품 등에 내마모성 코팅재료로서 주목을 받고 있는 재료이다.[1]

DLC는 1971년 Aisenberg와 Chabot가 고상카본전극의 아크를 이용한 카본이온빔에 의해 다이아몬드와 유사한 성질의 경질카본 필름을 합성하였다는 보고서가 발표되면서부터 본격적으로 연구가 시작되었다.

DLC의 합성방법으로는 일반적으로 이온의 충돌을 수반하는 합성방법을 이용한다. 이 경우에는 합성된 필름에 압축응력이 발생하게 되는데, DLC 박막의 경우 최고 10GPa에 이르는 높은 잔류응력이 발생하게 된다. 박막 합성시 발생한 잔류응력은 모재와 코팅 막의 접착력을 저해하는 중요한 요인의 하나로서 DLC를 일정 두께 이상 코팅을 하면 모재에서 저절로 분리된다는 것은 잘 알려져 있다.[2] 그래서 DLC 박막의 잔류응력을 제어하려는 연구가 많은 학자들에 의해 행하여졌다. 그러나 이 연구들로 인해서 두꺼운 코팅 막은 얻을 수 있었지만 잔류응력의 감소로 인하여 기계적 특성이 나빠지는 결과를 초래하게 되었다.[3]

DLC 코팅 막에 대한 기존의 연구는 대부분 DLC 코팅 자체의 특성 또는 DLC 증착기술 즉, DLC의 장점을 유지하면서 두꺼운 코팅을 만들기 위한 것이 대부분이었다.[4] 하지만, DLC 코팅을 MEMs(Micro Electro Mechanical Devices) device나 고집적, 미세화 된 소형가공 부품에 사용하기 위해서는 좀더 미시적인 연구결과가 필요할 것이다. 또한, 나노구조 및 부품에 대한 극저하중(수  $\mu$ N)하에서 발생하는 마찰 및 마멸현상은 표면력의 크기에 지배된다고 보고 되고 있다.

이러한 현상으로 부품들은 사용 중 부품치수의 변화와 수명단축을 가져오고 있다. MEMS용 능동소자, 고집적 자기디스크 헤드, 저장매체 인터페이스 등 첨단 산업분야의 각종 기계장치 등의 고성능화, 소형화에 내마모성과 낮은 마찰계수가 매우 중요한 문제가 되고 있다[5].

지금까지 고체윤활에서 마찰계수를 낮추려고 많은 노력이 이루어 졌으나 현재 재현성 있게 얻을 수 있는 값은 0.02로 환경에 제한을 받고 있다. 일반 대기중에서 얻을 수 있는 값은 0.05로 알려져 있고, DLC박막의 경우이다. 하지만, DLC박막의 경우에도 두께 수백 nm에 대한 기계적 특성에 대한 연구가 찾아보기 어렵다. 그래서 본 연구에서는 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)방법을 이용하여 코팅막 두께 수백nm의 DLC 박막을 제작하여 이 박막의 기계적 특성을 관찰함으로써 MEMs (Micro Electro Mechanical Devices)에서 고기능 및 수명 연장을 위한 보호막으로의 이용가능성을 알아보려고 한다.

## 2. 실험

PECVD 방법으로 DLC 박막을 합성하기 위하여 Hybrid coating system을 사용하였고, 장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 모재는 두께 200  $\mu$ m, 지름 2inch인 Si-wafer(100)를 사용하였다. 각각의 시편은 Si-wafer를 아세톤으로 초음파세척 20분, 알콜에서 초음파 세척 20분을 실시해서 질소가스로 세정한 후, 시편 holder에 넣어 챔버에 장착하였다. 챔버내에서 아르곤 세정(etching)을 실시한 다음 DLC를 코팅하였으며, 코팅막의 두께는 100, 300, 500,

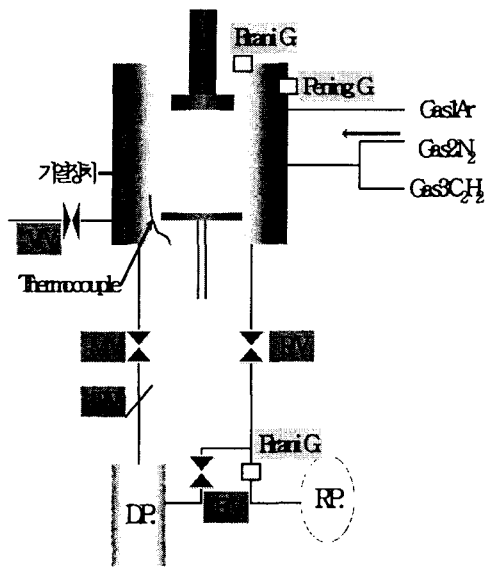


Fig. 1 Hybrid coating system의 구성.

700nm를 목표로 시행하였다. 시편을 만들 때 edge 효과를 줄일 수 있고, 잔류응력 측정용 시편을 동시에 만들 수 있도록 지그를 자체 제작하여 실험시편과 잔류응력 측정시편을 동시에 제작하였다. DLC의 증착조건과 증착환경에 대해서는 Table. 1에서 보여주고 있다.

위의 조건에서 제작된 실험 시편은 AFM(Atomic Force Microscope)과 3D Surface Profiling System을 사용하여 코팅막의 두께를 측정하였고, T재-beam splitter 방식의 측정기기를 사용하여 잔류응력을 측정하였다. 마찰계수의 측정은 vibrational tribometer와 Scratch tester를 사용하여 측정하였으며, 코팅막의 표면 구조를 밝히기 위해서 레이저 라만 분광도계(Laser Raman Spectrophotometer)를 사용하였으며, AFM의 contact mode에서 코팅막의 Surface adhesion force를 측정하였다. 또 코팅막의 경도를 측정하기 위해서 Nano-indenter사용하였으며, 모재와

Table. 1 시편 제작환경 및 방법.

비 고	P E C V D
박 막 두께	100,300, 500,700nm
모 재	2inch Si-wafer
알코올세정	20 min
아세톤세정	20 min
질소(N)가스 드라이	○
아르곤(Ar) Plasma etching	3 min
Working pressure	$8.2 \times 10^{-3}$ torr
하 지 층	없 음
증착막 종류	D L C
온 도	상 온(170℃)
Working pressure	$7.3 \times 10^{-3}$ torr
Deposition time	100nm - 6min
	300nm - 18min
	500nm - 30min
	700nm - 42min

코팅막사이의 밀착력(cohesion)을 측정하기 위해 Micro-scratch test를 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서 제작한 DLC 코팅막의 두께를 측정한 후 각각의 두께를 가진 코팅막의 잔류응력을 측정하였다. 증착할 때 목적으로 한 코팅막100nm는 거의 90~110nm사이의 값을 얻었고, 300nm는 310~320nm사이를, 500nm는 470~490nm사이를,

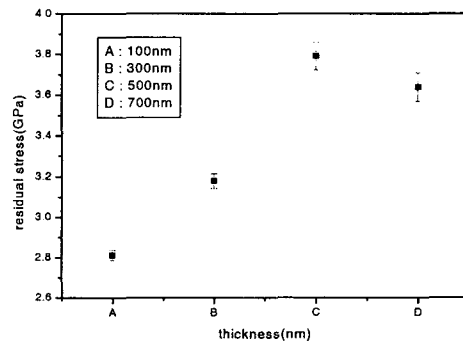


Fig. 2 Residual stress of DLC films.

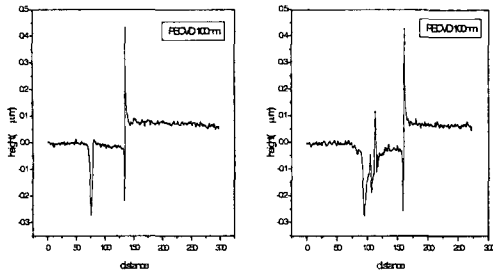


Fig. 3 Hight of DLC film(100nm).

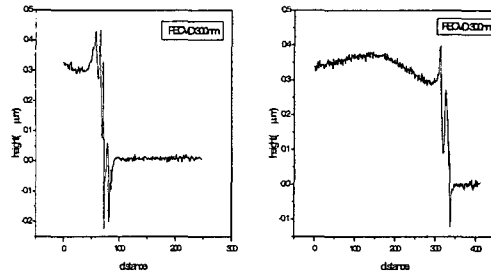


Fig. 4 Hight of DLC film(300nm).

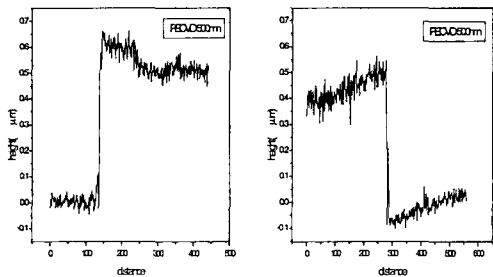


Fig. 5 Hight of DLC film(500nm).

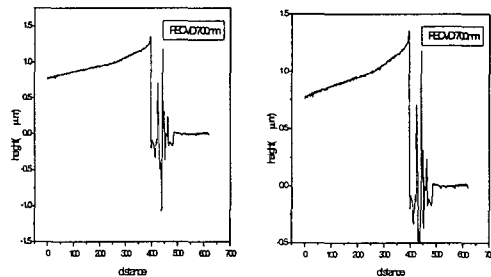


Fig. 6 Hight of DLC film(700nm).

700nm는 680~700nm사이의 값을 얻을 수 있었다. Fig. 2~5에서 측정한 결과를 잘 보여주고 있다. 잔류응력은 Two-beam splitter방식으로 곡률반경을 구해 잔류응력을 5회씩 측정하였다. 그 결과는 Fig. 2에서 보여주고 있다.

마찰계수측정은 vibrational tribometer와 Scratch tester를 사용하여 마찰계수를 측정하였다. Table. 2와 Fig. 7은 vibrational tribometer로 측정한 마찰계수대한 값을 보여주고 있고, Fig. 8~11까지는 Scratch tester를 통한 마찰계수를 보여주고 있다.

Vibrational tribometer는 1mN(0.1g), 5mN(0.5g), 10mN(1g), 50mN(5g)의 4가지 하중에서 마찰계수를 측정하였고, Scratch tester는 0N에서 30N까지 하중을 증가시키면서 마찰계수의 변화를 측정한 것이다. Scratch tester로의 마찰계수측정은 막이 깨질 때까지 측정한 결과로써 아주 우

수한 마찰계수를 관찰할 수 있었다.

mN단위의 미소하중에서의 측정된 마찰계수는 코팅막의 두께변화와 하중의 변화에 대해서 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 반해 N단위의 하중에서는 모든 시편의 마찰계수가 코팅막의 두께변화나 하중의 변화와는 무관하게 거의 일정하게 관찰됨을 알 수 있었다. Fig. 12는 Laser Raman Spectrophotometer로 각각의 시편을 분석한 결과이다. 분석에 사용된 Raman은 모델명 Jovin Yvon HR800이고, Detector로는 CCD (charge coupled device)를 이용하였다. 라만 분석에서 Si은 Raman shift에서  $500(\text{cm}^{-1})$ 전후로 peak가 나타나며,  $\text{sp}^2$  (graphite)의 peak는 Raman shift  $1580(\text{cm}^{-1})$ 근처에서,  $\text{sp}^3$ (diamond)의 peak는 Raman shift  $1330(\text{cm}^{-1})$ 근처에서 나타난다. 각각의 DLC 코팅막의 표면에 대한 분석결과를 살펴보면  $\text{sp}^2$ 상과  $\text{sp}^3$ 상의 구조로 이루어

Table. 2 Friction coefficients of DLC films by vibrational tribometer.

Load \ Thickness	100mg	500mg	1g	5g
100nm	0.0512	0.0364	0.0341	0.0301
300nm	0.0536	0.0396	0.0350	0.0319
500nm	0.0581	0.0425	0.0380	0.0315
700nm	0.0571	0.0428	0.0393	0.0312

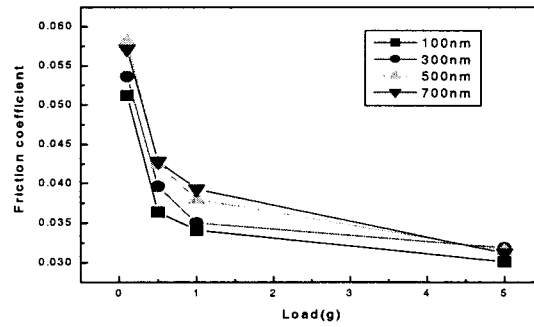


Fig. 7 Friction coefficients of DLC films by vibrational tribometer.

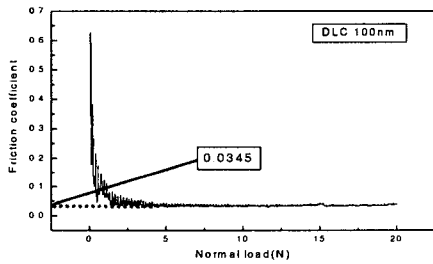


Fig. 8 Fiction coefficient of DLC 100nm.

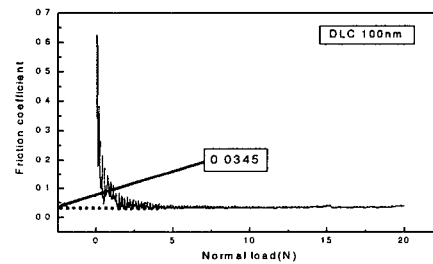


Fig. 9 Fiction coefficient of DLC 100nm.

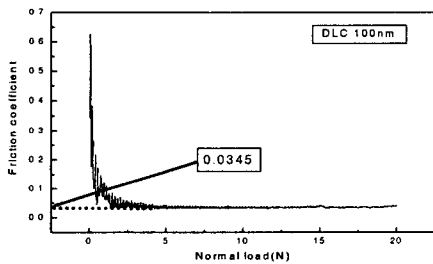


Fig. 10 Fiction coefficient of DLC 100nm.

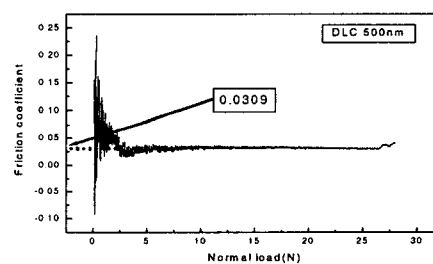


Fig. 11 Fiction coefficient of DLC 500nm.

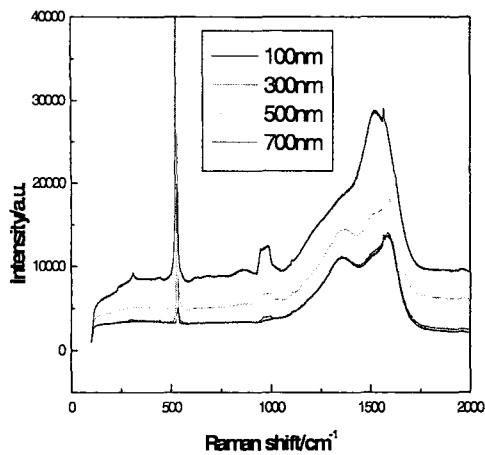


Fig. 12 Raman spectrum of DLC films.

져 있다는 것을 알 수 있었다. 또  $sp^2$ 상과  $sp^3$ 상의 양을 상대적으로 관찰가능한데, 본 연구에 사용된 코팅막의 표면은  $sp^2$ 상이  $sp^3$ 상의 양보다 더 많은 양(100nm에서 약 1.58 배)을 함유하고 있음을 관찰할 수 있었다.[6]

각 시편의 코팅막이 가지고 있는 adhesion force의 측정은 AFM을 사용하여 측정할 수 있었다. 각각의 시편에 대하여 AFM의 contact mode를 사용하여 adhesion force를 구하였다. 이때 사용한 Tip은 곡률반경이 20nm, spring constant가 0.57N/m인  $Si_3N_4$  tip을 사용하였다. Fig. 13에서 박막두께에 대한 adhesion force 측정 결과들을 보여주고 있다. 박막 두께 100nm의 측정결과는 0.228  $\mu N$ , 300nm는 0.259  $\mu N$ , 500nm는 0.359  $\mu N$ , 700nm는 0.530  $\mu N$ 으로 측정되었다.

코팅막의 경도 측정 결과와 탄성계수대 대한 결과는 Fig. 14와 Fig. 15와 같다.

코팅층의 밀착력 측정을 위해서 Micro-scratch tester를 사용해 측정 하였다. Micro-scratch tester는 하중이

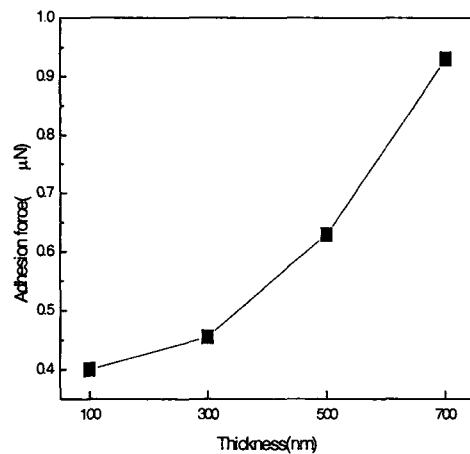


Fig. 13 Adhesion force of DLC films.

Loading rate 4N/mm의 비율로 0N~30N 까지 변하면서 scratch speed 0.2mm/min 로 코팅막의 파괴인성치( $K_c$ )를 측정하였다. Scratch test를 시행하면서 동시에 scratch test 측정 시 발되하는 acoustic signal을 detecting하였다.

Fig. 16은 Acoustic emission signal 그래프로서 silicon 기판위에 증착된 DLC 박막의 밀착 파괴시 발생하는 Acoustic signal을 detect하여 signal의 변화하는 모습을 보여주고 있다. Acoustic signal의 측정으로 각 코팅막의 파괴되는 시점의 하중을 그래프에서 눈으로 볼 수 있는데, 이 결과로 박막 두께 100nm는 약 14N에서, 300nm는 19N에서, 500nm는 26N에서, 700nm는 20N에서 각각 파괴됨을 볼 수 있다. Fig. 47~50에서 test가 시작된 시점에서 코팅막이 파괴된 곳까지 거리를 알면 Loading rate가 4N/mm이므로 코팅막이 파괴될 때의 하중을 구할 수 있다. 이렇게 구해진 값을 보면 박막 두께 100nm에서는

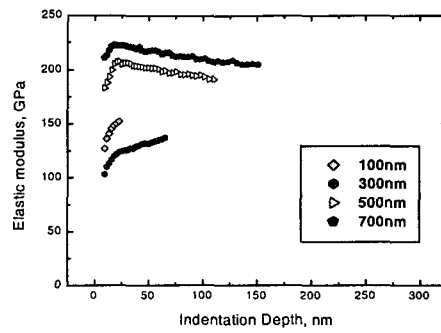
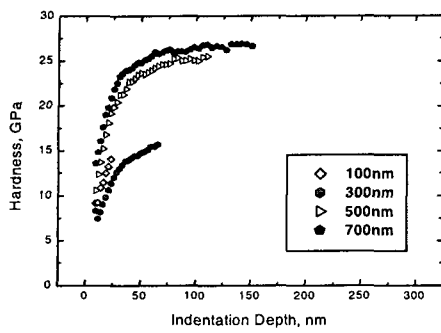


Fig. 14 Hardness of DLC films. Fig. 15 Elastic modulus of DLC films.

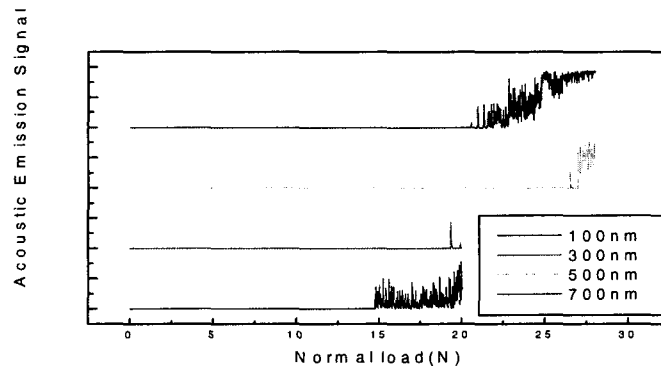


Fig. 16 Acoustic emission graph of scratch at films.

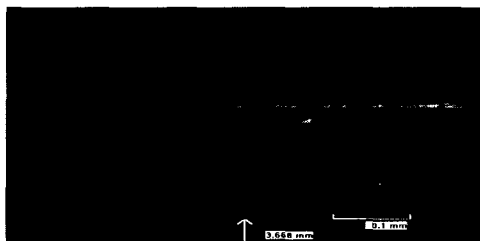


Fig. 17 Shape of trace of DLC film(100nm) after scratch test.

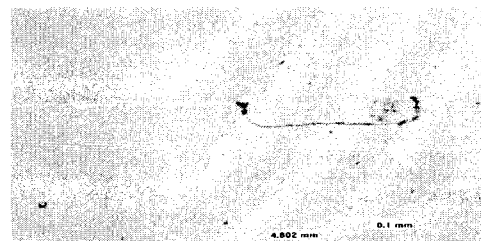


Fig. 18 Shape of trace of DLC film(300nm) after scratch test.

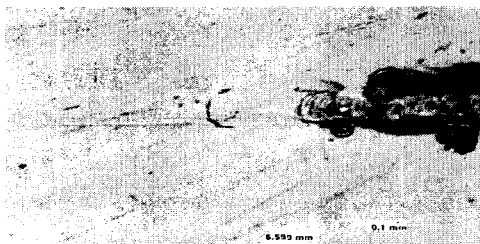


Fig. 19 Shape of trace of DLC film(500nm) after scratch test.

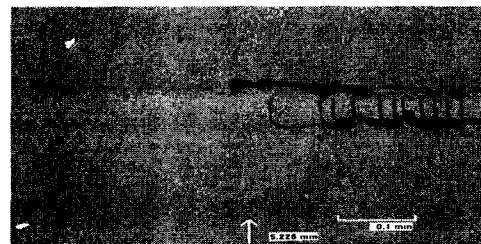


Fig. 20 (a) Shape of trace of DLC film(700nm) after scratch test.

14.692N에서, 300nm에서는 19.208N에서, 500nm에서는 26.396N에서, 700nm에서는 20.804N으로 각각 측정된다. 이 결과는 Acoustic signal의 변화에 의한 결과와 일치하는 결과이다.

#### 4. 고찰

코팅막의 두께에 따른 잔류응력을 측정하여 코팅막의 두께와 잔류응력간의 연관성을 찾아볼 수 있었다.

서로 다른 두께를 가진 동질의 박막에 대한 마찰계수를 측정위해 Vibrational tribometer와 Scratch tester를 사용하였고, 측정결과 미소하중(1~50mN)에서는 코팅막의 두께가 두꺼워질수록 마찰계수가 증가하였고, 하중이 증가함에 따라 마찰계수는 감소하였다. 그 이유는 미소하중에서는 adhesion force가 마찰계수의 증가에 영향을 끼치기 때문이라 판단된다. 어느 정도 높아진 하중(0~30N)에서는 adhesion force나 코팅막의 두께가 마찰계수에 영향을 주지 않음을 관찰하였다.

코팅막 표면의 결합구조는 Laser Raman Spectrophotometer를 사용하여 분석하였고, 그 결과  $sp^2$ (graphite)와  $sp^3$ (diamond)로 구성 되어있다는 것을 분석하였다. 그리고 박막의 두께가 두꺼워 질수록  $sp^3$ 구조가 더 많아짐을 볼 수 있었다. 이 결과와 경도와의 관계를 비교 해볼수 있었다.

Adhesion force의 측정은 AFM에서 contact mode를 사용하여 측정하였으며, tip은  $Si_3N_4$ 를 사용하였다. 측정결과 응착력역시 코팅막의 두께가 증가함에 따라 증가함을 관찰할 수 있었다.

다음으로 코팅층의 경도는 Nano-Indenter

를 사용하여 측정하였고, 코팅층 두께의 20%까지 깊이만의 결과를 이용하였다. 코팅막 두께300nm이하에서는 모재의 경도에 영향을 받아 코팅층 자체의 경도를 유지할 수 없음을 관찰하였고, 500nm이상의 두께에서는 DLC자체의 경도를 가질 수 있다는 것이 측정되었다.

마지막으로 nm두께의 박막에서 밀착력은 Micro scratch test로 측정하였으며, 코팅막이 박리가 시작되는 부분은 두께와 경도, 잔류응력, 응착력 등의 복합적인 작용에 의해 발생됨을 알 수 있었다. 코팅막 두께 100nm와 300nm에서는 DLC막의 두께가 너무 얇고, 잔류응력도 작을 뿐만 아니라  $0.23\sim 0.26\mu N$  정도의 adhesion force를 가지고 있어 박리가 빨리 일어나는 것으로 판단되고, 코팅막 두께 500nm는 700nm보다 박막의 두께가 얇고 경도도 낮게 측정되었지만, 높은 잔류응력과 낮은 adhesion force를 가졌기 때문에 더 높은 하중까지 박리가 일어나지 않은 것으로 분석된다. 그리고 DLC의 경우 코팅막의 두께가 500nm이상이어야 20N이상에서 막의 파괴가 일어나지 않음이 측정되었다.

#### 5. 결론

PE-CVD 방법으로 증착된 DLC 박막에서

1. 두께 100nm에서는 adhesion force와 마찰계수에서는 좋은 특성을 나타내었지만, 경도와 밀착력에서는 좋지 않았다.

2. 두께가 두꺼워질수록  $sp^3$ (Diamond) 비율이 높아졌으며, 이에 따라 경도가 높아졌다.

3. 미소하중에서 마찰계수는 adhesion force의 영향을 많이 받으며, adhesion force



는 코팅막이 두꺼워질수록 증가하였다.

4. 두께 100, 300, 500, 700nm는 각각 14.7, 19.2, 26.4, 20.8N의 임계하중을 가짐을 측정하였다.

마지막으로 코팅막의 밀착력은 scratch PE-CVD방법으로 대기중에서 마찰계수 0.03~0.03사이의 특성을 나타내는 DLC박막의 증착조건을 찾아내었다.

#### 참고문헌

- [1] Bhushan, B. and Gupta, B. K, Hand book of Tribology, McGraw-Hill, New York (1991).
- [2] 이광렬 외, 과학기술처 보고서 BSN 1292-5495-1 (1995).
- [3] Tanaka, A., Ko M. W., Kim S. Y., Lee S. H. and Kumagai T., "Friction and Wear of Diamond Like carbon Films Deposited Using Different Methods Under Different Conditions", Diamond Films and Technology, Vol. 8, No. 1 (1998) pp.51~64.
- [4] Liu, H., Tanaka, A. and Umeda, K., 1999, "The Tribological Characteristics of Diamind-like Carbon Films at Elevated Temperatures", Thin Solid Films, Vol. 346 (1999) pp.162~168.
- [5] S.Miyake and R.Kaneko, Thin Solid Films, Vol. 212 (1992) 262-266.
- [6] Bachman, P. K. and Messier, R, Chem. Eng. News (1989) pp.24~29