한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 35, No. 3, Jun. 2002
<연구논문>

# WC/C 다층박막의 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

명현식*, 한전건

성균관대학교 금속재료공학부 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

# A study on the synthesis and mechanical properties of WC/C multilayered films

H. S. Myung*, J. G. Han

Center for Advanced Plasma Surface Technology,
Sung Kyun Kwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu,
Suwon, 440-746, Korea

## Abstract

WC/C multilayered films were deposited by arc ion plating and magnetron sputter hybrid system with various $C_2H_2$ flow rates and bias voltages. The coatings have been characterized with respect to their chemical composition (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), hardness (Knoop microhardness), residual stress (Laser beam bending) and friction coefficient (Ball on disc type wear test). Deposition rate, microhardness and residual stress of WC/C films were observed to increase with increasing the $C_2H_2$ flow rates. The highest hardness and residual stress were measured to be 26.5 GPa and 1.1GPa for WC/C film deposited at substrate bias of -100V. WC/C multilayered film was obtained very low friction coefficient ($\sim$0.1)

Key words : WC/C, arc-magnetron hybrid coating, lubrication coating

## 1. 서 론

1970년대 초부터 개발되기 시작한 다이아몬드상 카본(DLC : Diamond Like Carbon) 박막은 비정질 고상 카본 박막의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성 및 광학적 특성 등으로 인해 현재까지 많은 연구가 진행되어왔다. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 다이아몬드상 카본 박막은 500℃ 이상에서 안정상인 흑연상으로의 상변태가 발생하는 고온 불안정성을 지니고 있으며 최대 10 GPa에 이르는 높은 압축 잔류응력을 지니고 있어 막의 두께가 얇을 경우에는 막의 파괴를 억제하는 장점이 있으나 막 두께가 증가할 경우 박막이 buckling에 의해 모재 기판으로부터 분리되어 밀착력의 저하를 초래하게 된다. 따라서 다이아몬드상 카본 박막은 여러 가지 우수한 특성에도 불구하고 사용 범위에 많은 제약을 가지고 있다.

이러한 다이아몬드상 카본박막의 한계성을 극복하기 위해 20 at% 미만의 금속원소를 함유시켜 박막의 내부 응력을 이완하여 막과 모재간의 탄성계수 차이를 줄임으로써 밀착력을 향상시킬 수 있는 금속함유 다이아몬드상 카본(Me-C : H) 박막에 관한 연구가 활발히 진행되었으며[1-3], 이를 응용하여 잔류응력은 최대한 감소시키면서 막의 윤활특성을 저하시키지 않는 새로운 공정방법이 개발되기 시작하였다.

그중 하나가 금속함유 DLC와 비정질 다이아몬드상 카본을 교대로 적층시켜 다층박막을 합성하는 WC/C 코팅 기술이다.[4-7]

WC/C 박막은 박막내 금속을 함유시킴으로써 다이아몬드상 카본 박막이 가지는 높은 압축잔류응력을 약 1 GPa 정도의 낮은 값으로 감소시킴과 동시에 반복 다층 코팅을 통한 다수의 계면 형성에 따른 내부 응력의 분산효과를 부여함으로써 우수한 밀착력 및 윤활 특성을 나타내어 자동차 부품 및 공구 분야에의 활용이 점차 증가하는 추세이다.[5, 6]

따라서 본 연구에서는 아크-마그네트론 복합 공정법을 이용하여 $C_2H_2$ 가스의 인입 비율 및 바이어스 전압 변화에 따라 WC/C 다층박막을 합성하고 GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 박막내 화학 조성을 분석하였으며, 레이저 곡률 반경법에 의해 박막내 잔류응력을 측정하였다. 또한 누프 경도기와 ball-on-disc type의 마모시험기를 이용하여 박막의 경도 및 윤활특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 아크-마그네트론 복합 코팅 장치 개략도를 그림 1에 나타내었다. WC와 C가 챔버 양쪽에 대칭적으로 장착되어 있고, 아크를 이용하여 WC를 증착시켰으며 카본층의 두께 제어가 용이하도록 C 타겟을 비대칭 마그네트론(UBM) 원에 장착하였다.

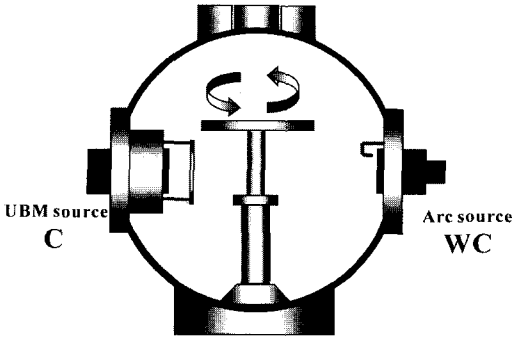


Fig. 1 Schematic diagram of arc-magnetron hybrid system

박막 합성을 위한 모재로는 Si wafer와 STD11 steel을 사용하였으며 아세톤으로 10분간 초음파 탈지 후 알콜 용액으로 세척하여 시편 표면에 존재하는 유기물 및 불순물을 제거하였다.

모든 공정에서 $3.0\times10^{-5}$torr까지 진공을 배기하고 코팅을 수행하기 전 모재와 박막간의 밀착력을 향상시키기 위해 -300V에서 WC interlayer를 형성시켰다.

반응성 가스로 $C_2H_2$ 가스를 인입하여 Ar과 $C_2H_2$ 가스의 인입비에 따라 WC/C 박막을 합성하였으며 바이어스 전압을 변화시켜 박막 물성의 변화를 관찰하였다.

모든 박막의 두께는 1.5㎛로 유지하였으며 지그 회전속도는 10rpm으로 고정하여 W-rich phase와 C-rich phase가 교대로 적층되도록 하였다. 본 실험의 자세한 공정 조건을 정리하여 표 1에 나타내었다.

박막 내 화학 조성 변화는 GDOES로 분석하였고 레이저 곡률 반경법에 의해 박막의 잔류응력을 측정하였다. 미소 경도 시험기를 이용하여 25gf의 하중으로 경도를 측정하였으며 박막의 윤활 특성을 평가하기 위해 상온 무윤활 조건에서 ball on disc type의 마모 시험기를 이용하여 선속도 0.35m/s, 수직하중 10N의 조건으로 마모 시험을 수행하였다.

Table 1 Deposition conditions for TiN and Ti-Cu-N coatings

| Conditions | Substrate bias (V) | Ar : $C_2H_2$ (sccm) | Arc current (A) | Magnetron power density ($W/cm^2$) | Treatment time (min.) |
|---|---|---|---|---|---|
| WC ion bombardment | -700 | 70 : 0 | 80 | - | 1 |
| WC interlayer coating | -300 | 70 : 0 | 80 | - | 3 |
| WC/C coating | 0~-200 | 70 : 0~70 | 80 | 22 | 30 |

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 $C_2H_2$ 가스 인입비에 따른 WC/C 박막의 합성 및 물성 변화

$C_2H_2$ 가스 인입비에 따른 WC/C 박막내 조성 변화를 그림 2에 도시하였다. $C_2H_2$ 가스를 인입하지 않은 경우, WC/C 박막 내 W : C은 약 60 : 40의 조성을 나타내었다. 이는 C가 0.3 atoms/ion의 sputtering yield를 갖는 W에 비해 상대적으로 낮은 0.05 atoms/ion의 sputtering yield를 가지므로 1 : 1의 조성을 갖는 화합물을 형성하지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 $C_2H_2$ 가스 인입비를 증가시킴에 따라 박막내 C의 함량은 점차 증가하여 Ar : $C_2H_2$ 가스비를 70 : 70으로 조절하였을 경우, W : C의 함량비가 약 20 : 80에 도달함을 관찰하였다. 일반적으로 금속 함유된 다이아몬드상 카본 박막은 박막내 금속 함량이 50at% 이상일 때 탄화물을 형성하지 않고 순수 금속으로 함유되게 되며, 50at% 이하에서는 금속과 기지 사이에 탄화물 형태의 계면이 존재하게 되어 이들의 형태가 박막의 특성을 좌우하게 된다고 알려져 있다.[2] 이러한 합성 거동에서 C-H계 가스의 양이 증가하면 박막내의 금속 함량이 감소하고 C-H계 가스가 임계치 이상이 되었을 때는 순수한 비정질 다이아몬드상 카본이 합성된다고 보고되어 있으며[2], 공정상 금속 함량을 10at% 이하로 낮추기는 힘들다고 알려져 있다. 또한 Benndorf 등에 의하면 금속 함유량이 10~20at%일 때, 연삭 마모율이 최소가 된다고 보고하고 있어서[3] 본 연구에서 합성된 20at%의 W이 함유된 WC/C 박막에서 가장 우수한 기계적 특성이 관찰될 것으로 예상된다.

그림 3에 $C_2H_2$ 가스 인입비에 따른 WC/C 박막의 증착률 변화를 도시하였다. $C_2H_2$ 가스 인입량이 증가함에 따라 증착률은 점차 증가하여 20 at%W을 함유한 WC/C 박막의 경우 약 500Å/min.의 높은

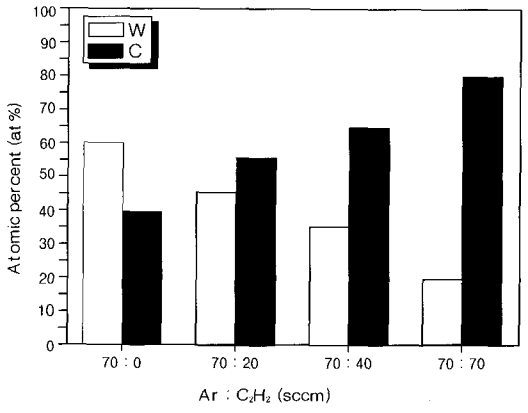


Fig. 2 Composition of WC/C films with various $C_2H_2$ gas flow rates

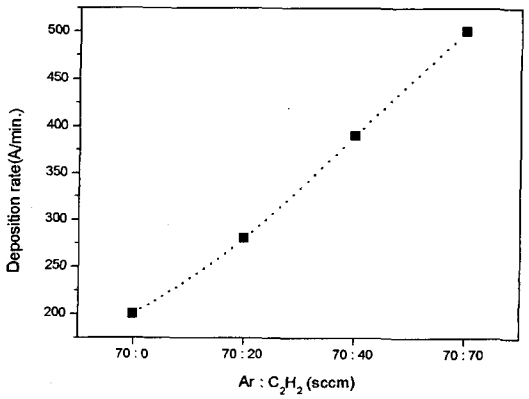


Fig. 3 Variation of deposition rates with $C_2H_2$ gas flow rates

증착 속도를 얻었다. 이는 반응성 가스로 인입된 $C_2H_2$ 가스가 플라즈마 내에서 C, $C_2$, CH 등으로 해리되어 합성에 기여하였기 때문이라 생각된다. 보통 다이아몬드상 카본필름의 합성에는 여러 종류의 탄화수소 가스들이 사용되고 있으며 이때의 합성 속도는 가스 분자 내의 탄소수에 크게 의존하며 가스 종류는 박막 물성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있다.[8,9]

이러한 WC/C 박막의 조성에 따른 경도 변화를 관찰하기 위해 미소 경도 시험기를 이용하여 25gf의 하중에서 경도를 측정하였다.(그림 4) 박막내 C 함량이 증가함에 따라 경도는 점차 증가하여 최대 26.5 GPa의 경도값을 나타내었으며 이는 박막 내 금속원소 함량이 감소함에 따라 기지가 비정질 다이아몬드상 카본으로 존재하고 금속원소는 탄화물을 형성하여 기지와 탄화물간의 계면 반응에 의해 박막 경도가 상승하였다고 사료된다.

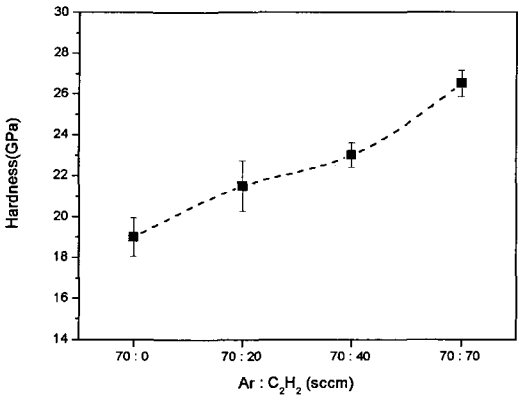


Fig. 4 Microhardness changes of WC/C films with various $C_2H_2$ gas flow rates

박막 내 C 함량 증가에 따른 잔류응력 변화를 측정한 결과(그림 5), 경도 측정 결과와 마찬가지로 박막내 C 함량이 증가함에 따라 잔류응력 또한 증가하여 약 1.1GPa의 압축 잔류응력값을 나타내었다. 이는 약 4~7GPa의 높은 압축 잔류응력을 나타내는 다이아몬드상 카본 박막에 비해 현저하게 낮은 값이며 일반적인 금속함유 다이아몬드상 카본 박막에 비

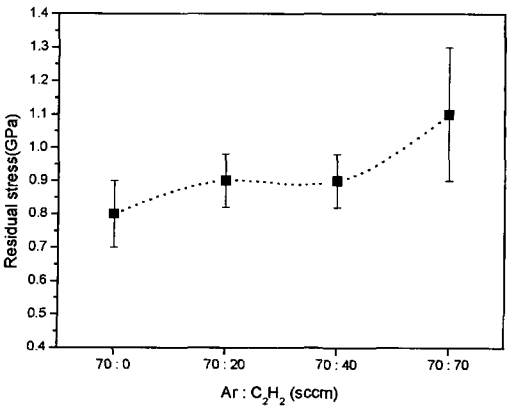


Fig. 5 Residual stress changes of WC/C films with various $C_2H_2$ gas flow rates

해서도 다소 낮은 값이다. 이는 WC와 C가 교대로 적층되면서 내부 응력 완화 효과에 의해 낮은 잔류응력을 나타낸 것이라 판단된다.

### 3. 2 바이어스 전압에 따른 WC/C 박막의 합성 및 물성 변화

바이어스 전압 변화에 따른 증착률 변화를 그림 6에 도시하였다. 바이어스 전압이 증가함에 따라 증착종의 에너지가 증가하여 시편 표면에서 resputtering 현상이 발생함에 따라 증착률은 감소하였음을 관찰하였다.

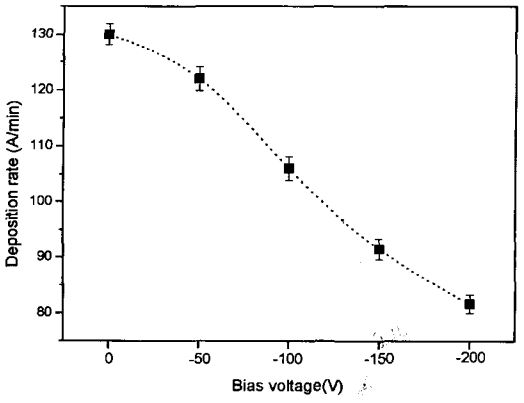


Fig. 6 Variation of deposition rates with various bias voltages

1.5㎛의 동일한 두께에서 바이어스 전압에 따른 미소 경도를 측정한 결과(그림 7), 바이어스 전압이 증가함에 따라 경도는 서서히 증가하다가 -100V에서 최대 경도인 26.5 GPa을 나타내었으며, 그 후 바이어스 전압이 더 상승하자 감소하였다. 이는 이온 에너지가 증가함에 따라 치밀한 박막 구조가 형성되고 이에 따라 경도가 상승되었으나 -100V 이상 바이어스 전압이 증가함에 따라 합성면에서 원자들이 재배치되면서 안정상인 흑연에 가까운 박막 구조가 형성되었기 때문이라 사료된다.

바이어스 전압에 따른 박막내 잔류응력을 측정한 결과(그림 8), 앞서 기술한 C 함량에 따른 경도와 잔류응력 변화 결과와 마찬가지로 경도에 비례하는 경향을 나타내었다.

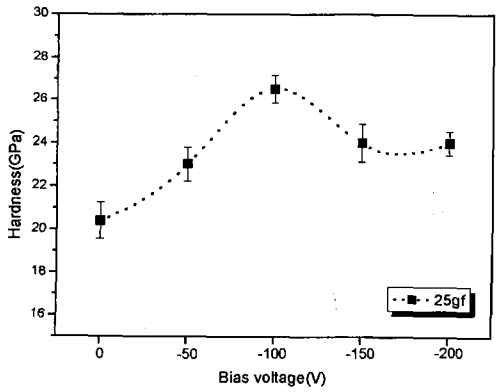


Fig. 7 Microhardness changes of WC/C films with various bias voltages

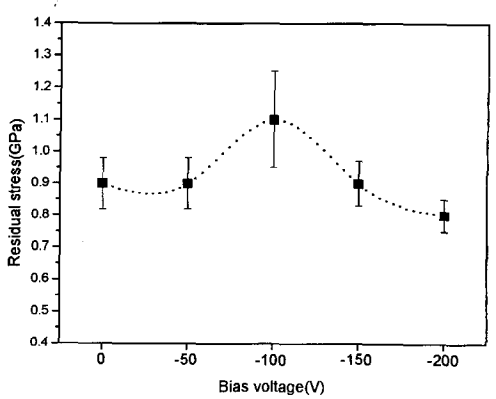


Fig. 8 Residual stress changes of WC/C films with various bias voltages

### 3. 3 WC/C 다층박막의 마모 시험

앞서 기술한 바와 같이 가장 우수한 기계적 특성을 나타내었던 -100V의 바이어스 전압에서 합성된 20at%W 함유 WC/C 다층박막에 대해 상온 무윤활 조건에서 ball on disc type의 마모 시험기를 이용하여 선속도 0.35m/s, 수직하중 10N의 조건으로 수행한 마모 시험 결과를 그림 9에 나타내었다. $Al_2O_3$ ball을 상대재로 사용한 경우 약 0.15~0.2의 마찰계수를 나타내었으나 상대적으로 경도가 낮은 AISI 52100 steel ball을 사용하였을 경우, 약 0.1 이하의 매우 낮은 마찰계수를 나타내었다.

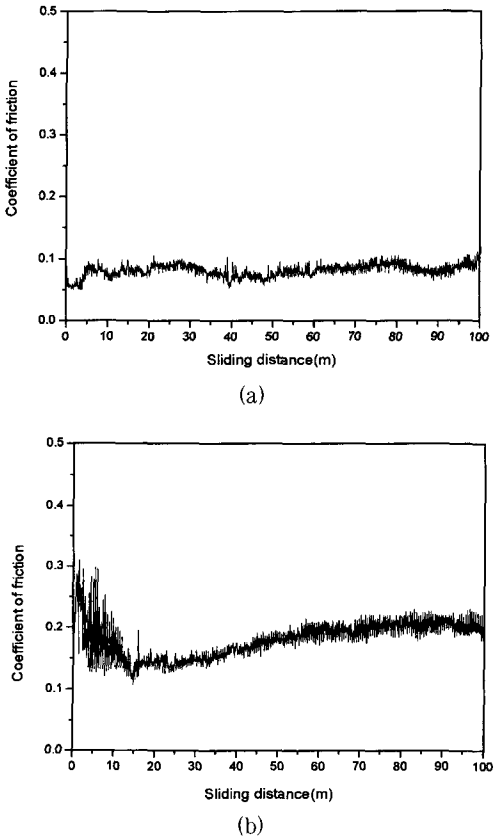


Fig. 9 Dynamic friction coefficient of WC/C multi-layered films on STD11 steel substrate normal load : 10N, sliding velocity : 0.35m/s, sliding distance : 100m
(a) counterpart : AISI52100 steel ball
(b) counterpart : $Al_2O_3$ ball

## 4. 결 론

아크-마그네트론 복합 공정을 이용하여 WC/C 다층박막을 합성하고 그 기계적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 박막내 카본함량이 증가할수록 증착률, 경도 및 잔류응력이 증가하였다.

2) Ar : $C_2H_2$ 가스비가 1 : 1 일 때 약 20at%의 W가 함유된 WC/C 다층박막이 합성되었다.

3) 바이어스 전압이 증가할수록 증착률은 감소하였으며 경도 및 잔류응력은 -100V의 바이어스 전압에서 가장 높은값을 나타내었다.

4) 합성된 WC/C 다층박막은 마찰계수 약 0.1의 우수한 윤활특성을 나타내었다.

2002-17
accepted days : 2002. 5. 14.
received days : 2002. 6. 24.

## 5. 참고문헌

1. H. Dimigen and Claus-Peter Klages : Surf. Coat. Technol., 49 (1991) 543
2. M. Grischke, K. Bewilogua and H. Dimigen : Mater. Manu. Proc., 8 (4&5) (1993) 407
3. C. Benndorf : Mater. Sci. Eng., A140 (1991) 795
4. N.J.M. Carvalho and J.Th.M. DeHosson, : Thin Solid Films., 388 (2001) 150
5. O. Wanstrand, M. Larsson, P. Hedenqvis : Surf. Coat. Technol., 111 (1999) 247
6. M. Murakawa, N. Loga, S. Watanabe, S. Takeuchi : Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 425
7. V. Derflinger, H. Brandle. H. Zimmermann : Surf. Coat. Technol., 113 (1999) 286
8. P. Koidl, C. Wild, R. Locher and R. E. Sah : "Diamond and Diamond like Films and Coatings", R. E. Clausing et al. (Eds.), Plenum Press, N. Y. (1991) 243
9. J. Wagner, Ch. Wild, F. Pohl and P. Koidl : Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 106