

중간층이 DLC 코팅에 미치는 영향

송진수[†] · 남태운¹

중소기업진흥공단 컨설팅사업처, ¹한양대학교 금속재료공학과
(2011년 2월 25일 접수, 2011년 3월 29일 수정, 2011년 3월 31일 채택)

The Effects of Interlayer on the DLC Coating

Jin-Soo Song[†] and Tae-Woon Nam¹

Dept. of Consulting Management, SBC, Seoul 150-718, Korea

¹Dept. of Metallurgical Material Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received February 25, 2011; Revised March 29, 2011; Accepted March 31, 2011)

DLC is considered as the candidate material for application of moving parts in automotive components relatively in high pressure and temperature operating conditions for its high hardness with self lubrication and chemical inertness. The properties of interlayer between the substrate and the DLC film were studied. Arc ion plating method have been employed to deposit onto substrate and sputtering method was used for synthesizing DLC onto interlayer. Among these six types of interlayer, deposited DLC film onto TiCN showed excellent value for characteristics. From the results of analysis for physical properties of DLC films, it seems that the adhesion forces were more important factors than intrinsic mechanical properties such as hardness, roughness and wear resistance of DLC films. AFM(Atomic Force Microscope) was used for understanding roughness of DLC films. Hardnesses of the coating layers were identified by nano-indentation method and adhesions were checked by scratch method.

Keywords : DLC(Diamond-Like Carbon), Interlayer, AIP(Arc Ion Plating), Sputtering

1. 서 론

코팅기술은 재료의 기계적 성질에는 영향을 미치지 않으면서도 표면의 안정성을 증대시켜 재료의 수명을 향상시키는 장점이 있다.¹⁾ 표면의 성능을 향상시키는데 여러 가지의 표면코팅 방법이 사용되고 있으며 그 가운데 성능이 우수한 것 중 하나가 DLC 코팅에 해당한다.

DLC막은 다이아몬드와 유사한 물성을 가지며 수소를 함유한 아모포스인 카본 막으로 기계적 성질, 화학적 안정성, 광학 투과성 등이 양호한 것으로 알려져 있다.²⁾⁻¹¹⁾ DLC란 용어가 사용되기 시작한 것은 1971년에 Aigenberg¹²⁾가 발표한 논문이 최초이며 DLC막의 아모포스성질이 기술되어 있다. 그 후 1980년대에 다이아몬드가 기상적층에 의해 재현성이 좋게 제조됨에 따라 DLC라고 하는 용어 또한 여러 가지 아모포스 경질탄소계 막의 총칭으로 여겨져 왔다.

CVD는 비교적 낮은 인장응력을, PVD는 높은 압축응력의 잔류응력을 함유하고 있으며, 이로 인해 PVD 코팅막이 표면파괴 강도나 파괴인성이 보다 우수하다. 또한 CVD법은

높은 온도에서 작업이 이루어지므로 내부의 응력을 anneal out하게 되지만, PVD는 기판에 압축응력을 남기기 때문에 표면경도가 높아 내마모성이 좋으며 피로 수명이 연장된다고 알려져 있다.¹³⁾⁻¹⁵⁾ CVD법으로는 hydrogen-free DLC를 증착할 수 없지만, arc ion plating과 sputtering을 단일 챔버에서 가동할 수 있는 hybrid system을 사용하여 DLC를 증착할 경우에 PVD법으로 hydrogen-free DLC를 증착할 수 있어 각각의 용도에 대응하여 증착을 할 수 있는 장점이 있다. arc ion plating 방법은 증발물질을 음극으로 하여 아크에 의해 금속을 녹임과 동시에 이온화하여 증착시키는 원리로 저온에서 코팅이 가능하고 60~90%의 이온화율 및 40~100 eV 높은 운동에너지를 가진 입자를 발생시키는 특징이 있으며, 이런 장점을 이용하여 박막의 밀도와 밀착력이 향상된다고 알려져 있다.¹⁶⁾

DLC막은 금속 기체에 대한 밀착성이 낮고 400 °C 이하에서 낮은 열적 안정성을 보여 다양한 응용분야로의 확대에 제한이 따르고 있다.¹⁷⁾ 따라서 금속 기체에 대한 밀착력 향상 방법으로 이중물질을 이용한 중간층 성막법과 DLC막에 이중물질을 첨가하여 잔류응력을 제어하는 방법이 이용되고 있다.

소재에 DLC를 코팅하는 것보다는 중간층의 막을 형성하

[†] Corresponding author: sking@sbc.or.kr

는 것이 밀착력, 마찰력 및 경도 등의 기계적 성질에 영향을 미친다는 것이 알려져 있으며, 중간층으로 금속층이 증착된 DLC 박막의 특성에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹⁸⁾

DLC 박막은 여러 가지 장점으로 다양한 분야에 응용되고 있으나 박막 내에 존재하는 높은 잔류응력으로 인하여 기판과의 접착성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 요구¹⁹⁾되는바, 본 연구에서는 크롬(Cr) 계와 티타늄(Ti) 계를 중간층으로 하여 DLC와 모재의 밀착력 향상을 위한 중간층의 영향과 DLC의 기계적 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 중간층과 DLC의 관계를 이해하고자 실험하였으며, 중간층 코팅을 위해 arc ion plating법을 이용하여 Cr, CrN, CrCN과 Ti, TiN, TiCN 코팅을 실시하고 특성을 분석해 보았다. 소재 시험편은 SKD11을 사용하였고 지름 20 mm, 두께 10 mm로 준비하였으며 전세정으로 유기용제인 메타그린과 알코올 초음파 각 10분 및 수세 공정을 거쳐 세척하였다. arc ion plating법의 실험방법은 아르곤 플라즈마 cleaning 후 bias 700 V와 600 V에서 순차적으로 cleaning을 실시하였고 cleaning 실시 후 bias를 90 V까지 낮추면서 코팅하였으며 N₂의 양은 130~350 sccm까지 늘려 150분간 코팅을 실시하였다.

밀착력을 알아보기 위해 압흔 및 스크래치 테스트를 실시하였고 두께측정을 위해 칼로테스트를 실시하였으며 nano-indentation을 통해 미세경도를 측정하였다. 중간층의 특성을 알아보기 위하여 소재에 CrN을 증착하여 시험을 실시하였다.

소재 위에 중간층을 코팅한 챔버에서 in-situ 상태로 곧바로 DLC를 증착하였으며 sputtering 방법을 사용하였고 arc ion plating과 sputtering이 동일 챔버에서 가능하도록 hybrid coating system을 제작하였으며 모식도를 그림 1

에 나타내었다. DLC 합성 공정을 표 1에 나타내었으며 DLC 증착은 박막의 내부응력을 줄이기 위해 경사코팅을 실시하였다. step1에서 metal sputtering current를 많이 인가하고 단계를 진행할 수록 metal sputtering current의 양은 점차 줄이고 carbon sputtering current는 step2부터 step7까지 10A로 고정하였다. 챔버의 진공도는 0.8 torr로 고정하고 heating temperature도 150 °C로 고정하였으며, Ar 및 C₂H₂ gas는 45 및 8 sccm으로 고정하였다.

SEM과 AFM을 이용하여 중간층별로 합성된 DLC막의 표면과 단면 및 표면거칠기를 관찰하였고, 기계적인 특성으로 미세경도와 밀착력을 측정하였다. 미세경도는 Micro Knoop Hardness Tester (25 mN/mm²)를 이용하였으며, Scratch tester(10 mm/min)를 이용하여 100 N의 임계하중으로 시험을 실시하여 밀착력을 측정하였다. 마찰계수를 측정하기 위하여 Tribometer (Radius:5.02 [mm], Lin. speed:7.99 [cm/s], Normal load :5.00 [N])를 사용하였고 내식특성을 관찰하기 위해 실시한 내식실험은 KS D ISO 14993 규격을 참고하여 시험하였다.

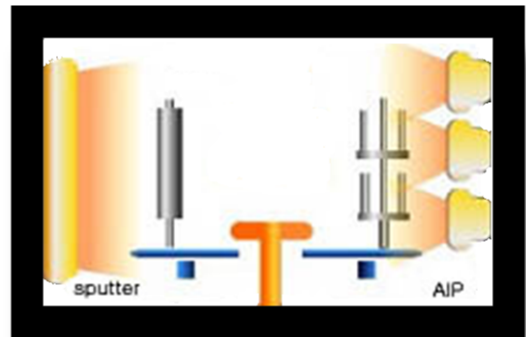


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid system.

Table 1. Process table of DLC synthesizing

항 목	단 위	Step1	Step2	Step3	Step4	Step5	Step6	Step7
처리시간	min				2			40
Bias	V				50			150
작업진공도	mtorr				0.8			
Ar gas	sccm				45			
C ₂ H ₂ gas	sccm				8			
sputter1(Metal)	A	10			8~2			0
sputter2(Carbon)	A	2				10		
Heater Temp.	°C				150			
기판회전	rpm				3			

3. 결과 및 고찰

중간층의 기계적 특성을 알아보기 위하여 소재에 CrN을 코팅한 중간층을 샘플로 하였으며 박막의 밀착력 시험을 위해 압흔 테스트를 실시하였고 밀착력 측정에 대한 모식 및 결과를 그림 2에 나타내었다.

HRC 시험방법은 Rockwell C 타입 경도기를 이용하여 박막이 증착된 시료를 파괴함으로써 박막의 밀착력을 측정하는 방법이며 단계를 HF1에서 HF6까지 구분하였고 HF3 이상은 박막의 활용이 어려운 것으로 알려져 있다. HRC 시험결과 HF1~HF2인 것으로 나타났으며 경도값은 2150 Hv로 나타난 것으로 보아 중간층으로서의 특성이 양호함을 알 수 있었다. 또한 밀착력을 알아보기 위해 스크래치 시험을 실시하였고 그 결과를 그림 3으로 나타내었으며 밀착력 값은 73 N으로 나타났다. 또한 중간층의 두께 측정을 위하여 칼로테스트를 실시하였고 그 결과는 9.0 μm 인 것을 알 수 있었으며 그림 4에 나타내었다. 미세경도를 나노인덴터

를 이용하여 측정하였으며 CrN 박막은 최고 33.5 GPa로 측정되었고 그림 5에 나타내었다.

그림 6은 arc ion plating에 의해 Cr계 중간층을 증착한 후 그 위에 sputtering으로 DLC를 증착한 시편들의 표면

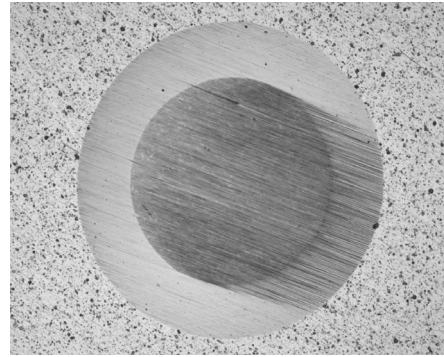
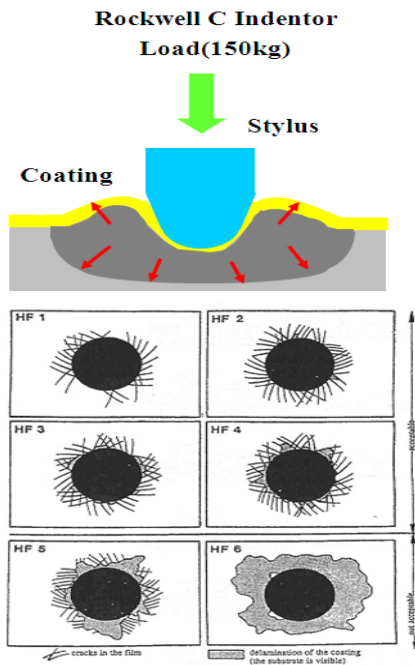
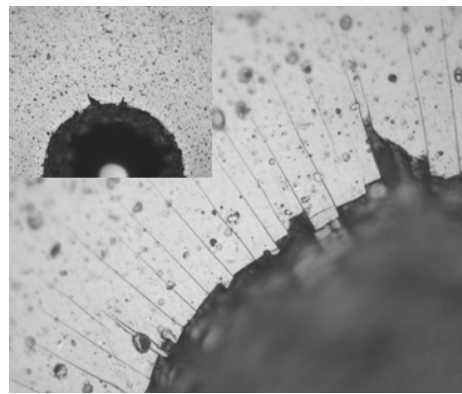


Fig. 4. Macrograph of CrN film measured by calotest.



a) Diagram of HRC indentation test



b) Macrograph of indentation result(CrN)

Fig. 2. Diagram of HRC indentation test and macrograph of indentation result(CrN).

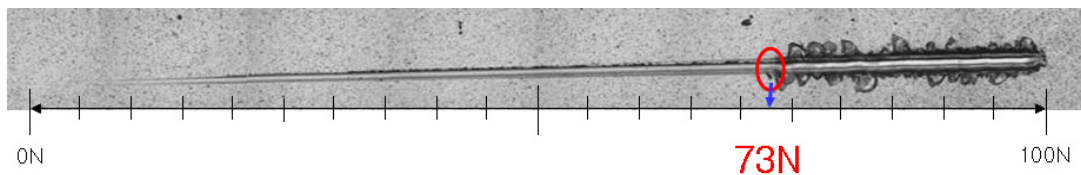


Fig. 3. Macrograph of CrN film tested by scratching.

및 절단면에 대한 SEM(Scanning Electron Microscope) 결과를 보여주고 있다. 표 2에서 보여주는 표면거칠기 값은 Cr을 중간층으로 하여 DLC를 합성하였을 경우 0.6으로 가장 낮았고 CrCN을 중간층으로 하여 DLC를 합성하였을 경우가 8.2로 가장 높은 것을 알 수 있었으며 AFM 이미지와 일치하는 것을 알 수 있었다.

그림 7은 arc ion plating에 의해 Ti계 중간층을 증착한 후 그 위에 sputtering으로 DLC를 증착한 시편들의 표면 및 절단면에 대한 SEM(Scanning Electron Microscope) 결과를 보여주고 있다. 표 3에서 보여주는 표면거칠기 값은 TiN이 0.7로 가장 낮게 나타났으며 표면거칠기의 값이 낮을

수록 SEM의 결과에서도 평활한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 8은 중간층별 마찰계수를 측정한 그래프이다. Cr을 중간층으로 하고 DLC를 증착한 경우 0.05~0.12로 가장 낮은 값을 보였고, CrCN을 중간층으로 하고 DLC를 증착한 경우 0.18~0.25로 가장 높은 값을 보였다. SEM 측정결과에서 보았듯이 표면이 평활할수록 낮은 마찰계수 값을 가지고 표면이 거칠수록 높은 값을 가지는 경향을 알 수 있었다.

표 4는 중간층별로 증착한 DLC의 특성들을 정리해 놓은 것이다. 밀착력은 TiN을 중간층으로 활용한 경우가 36 N으로 가장 양호했으며 경도 또한 TiN의 경우가 가장 양호한 값을 나타내었다. 내식성은 전 공정이 양호하였으며 DLC의 내식성이 우수한 것임을 입증하는 결과이다. 경도 값은 CrN과 TiN을 중간층으로 한 DLC 증착의 경우가 2382 Hv로 가장 높게 나타났으며, 대부분의 기계적 성질이 중간층 없이 소재에 바로 DLC를 합성한 경우와 비교하여 월등히 향상된 값을 나타내고 있는 것으로 미루어 중간층을 형성한 경우가 DLC 합성 제품의 성능을 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다. 표 4에서 각각의 중간층에 따른 표면조도, 밀착력, 경도, 마찰계수 등의 값에서 살펴볼 때 중간층으로서 TiN이 가장 적합할 것으로 판단된다.

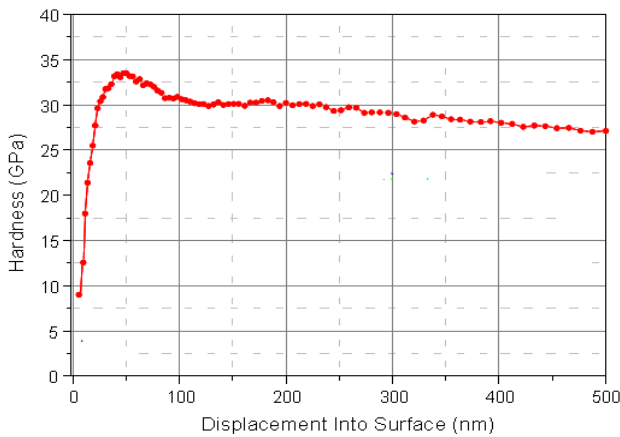


Fig. 5. Hardness of CrN film tested by nano-indentation.

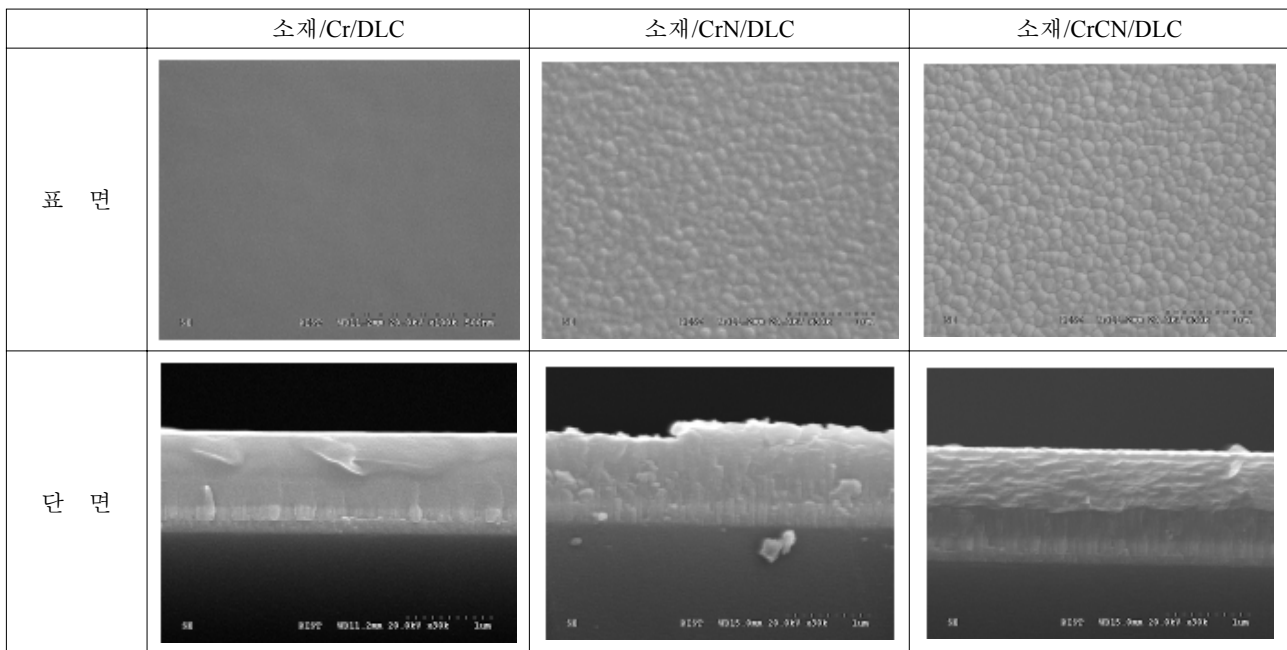
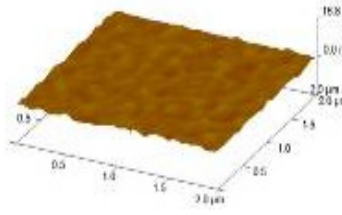
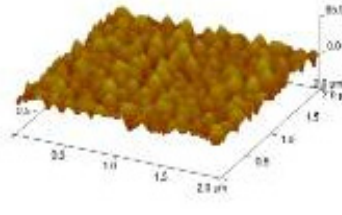
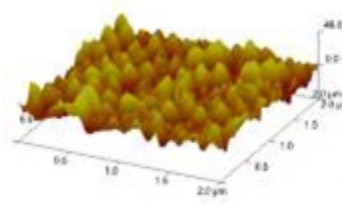


Fig. 6. SEM micrographs showing cross-section and surface morphologies of DLC films deposited onto Cr-interlayers.

Table 2. AFM images and RMS data of DLC films deposited onto Cr-interlayers

	소재/Cr/DLC	소재/CrN/DLC	소재/CrCN/DLC
AFM Image			
Rms Rmax [nm]	0.6 11.4	4.0 29.5	8.2 31.6

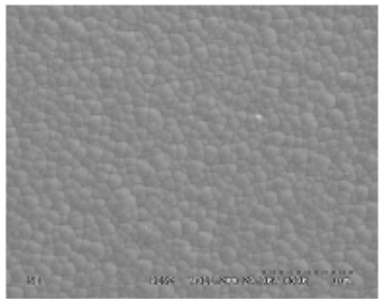
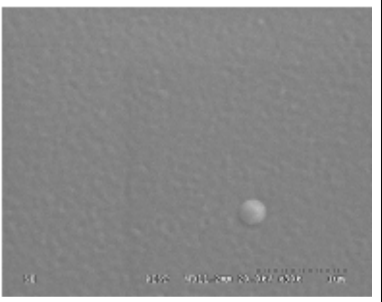
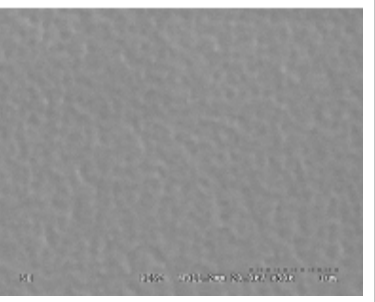
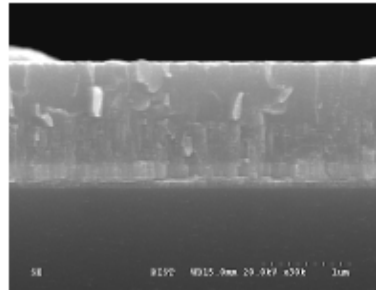
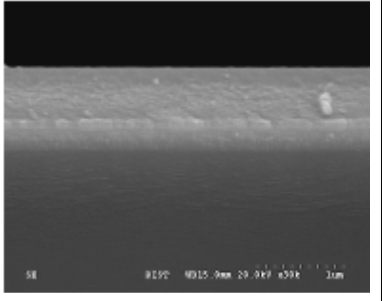
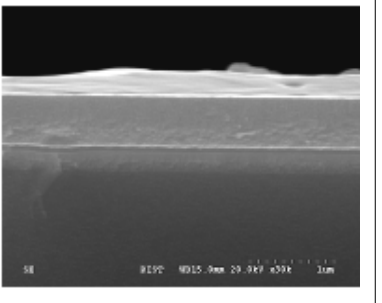
	소재/Ti/DLC	소재/TiN/DLC	소재/TiCN/DLC
표면			
단면			

Fig. 7. SEM micrographs showing cross-section and surface morphologies of DLC films deposited onto Ti-interlayers.

Table 3. AFM images and RMS data of DLC films deposited onto Ti-interlayers

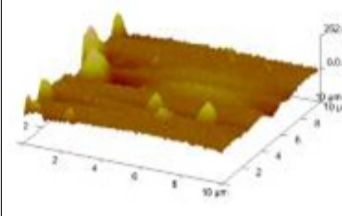
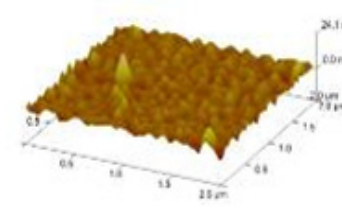
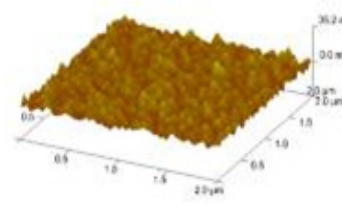
	소재/Ti/DLC	소재/TiN/DLC	소재/TiCN/DLC
AFM Image			
Rms, Rmax [nm]	4.0 26.5	0.7 4.2	2.3 8.6

Table 4. The characteristics of DLC films deposited onto interlayers

	소재/DLC	Cr/DLC	CrN/DLC	CrCN/DLC	Ti/DLC	TiN/DLC	TiCN/DLC
막두께[μm]	0.75	1.15	0.95	1.4	1.4	0.9	0.85
표면조도[Rms,nm]	4.1	0.6	4.0	8.2	4.0	0.7	2.3
밀착력[N]	20	4	35	32	6	36	30
경도[Hv]	1790	2120	2382	2293	2183	2382	2260
마찰계수[μ]	0.15~0.17	0.05~0.12	-	0.18~0.25	-	0.15~0.18	0.12~0.15
최대마모깊이[μm]	18	<1	-	<1	-	<1.5	<0.8
내식성[CCT]	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

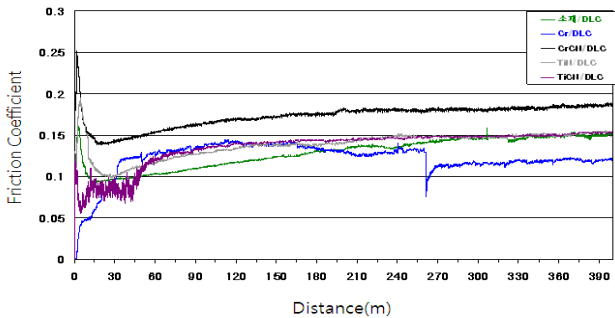


Fig. 8. Frictional coefficients of DLC films.

4. 결 론

DLC의 내마모성 및 고경도 등 기타 우수한 기계적 특성을 이용하고자 실험을 하였으며 DLC 코팅의 활용도를 높이기 위해 중간층을 활용함으로써 밀착력향상, 고내식성, 고경도의 기능성 박막을 코팅할 수 있었다. 중간층별 코팅 공정에 따라 DLC를 증착하였으며 다음과 같은 결과를 확인할 수 있었다.

1) 중간층의 기계적 특성을 알아보기 위하여 소재에 CrN을 코팅한 경우의 밀착력 시험을 위한 HRC 시험결과 HF1~HF2인 것으로 나타났으며 경도 값은 2150 Hv로 나타난 것으로 보아 중간층으로서의 특성이 양호함을 확인할 수 있었다.

2) 또한 중간층의 밀착력을 알아보기 위해 스크래치 시험을 실시한 결과 73 N으로 나타났고 미세경도는 33.5 GPa로 측정되었으며 모재와의 양호한 밀착력을 확인하였다.

3) Cr, Ti계 중간층을 증착 후 DLC 코팅하여 SEM, AFM, RMS를 통해 표면을 관찰한 결과 표면거칠기는 크롬(Cr)을 중간층으로 한 DLC 코팅층이 가장 양호하였으며, Ti계의 경우는 TiN을 중간층으로 한 DLC 합성층의 표면거칠기가 가장 양호한 것을 확인할 수 있었다.

4) 중간층별 DLC 코팅층과의 밀착력은 TiN을 중간층으로 활용한 경우가 가장 양호했으며 경도 또한 TiN의 경우가

가장 양호한 값을 나타내었다. 대부분의 기계적 성질이 중간층 없이 소재에 바로 DLC 합성을 한 경우와 비교하여 월등히 향상된 값을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다.

References

1. W. K. Halnan and D. Lee, Coating for High Temperature Applications, Applied Science Publishers, London, 25 (1983).
2. J. Robertson, *Surf. Coatings Technol.*, **50**, 185 (1992).
3. J. Robertson, *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
4. P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, and M. Ramsteiner, *Master. Sci. Forum*, **52**, 41 (1990).
5. H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 3287 (1987).
6. D. R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1611 (1996).
7. Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Master.*, **5**, 388 (1996).
8. Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Master.*, **8**, 1659 (1999).
9. A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surf. Coatings Technol.*, **82**, 199 (1996).
10. S. R. P. Silva, J. D. Carey, R. U. A. Khan, E. G. Gerstner, J. V. Anguita, *Handbook of Thin Film Materials*, ed. H. S. Nalwa, Academic Press, New York, 2002.
11. J. C. Andus and C. C. Hayman, *Science*, **241**, 913 (1988).
12. S. Aigenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953 (1971).
13. L. Karson, L. Hultman, and J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **371**, 167 (2000).
14. W. Fang and C. Y. Lo, *Sensors and Actuators*, **84**, 310 (2000).
15. E. Uhlmann and K. Klein, *Surf. Coatings Technol.*, **131**, 448 (2000).
16. E. Harry, M. Ignat, Y. Pauleau, A. Rouz, and P. Juliet, *Surf. Coat. Technol.*, **125**, 185 (2000).
17. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng.*, **R37**, 129 (2002).
18. Youngsook Jeon, Won Seok Choi, and Byungyou Hong, *J. Korea Institute and Electronic Material Engineers.*, **19**, 631 (2006).
19. M. M. Morshed, B. P. McNamara, D. C. Cameron, and M. S. J. Hashmi, *J. Mater. Process. Tech.*, **141**, 127 (2003).