

# 경질탄소 필름과 대면물질 경도변화에 대한 트라이볼로지 특성

나병철<sup>†</sup>·田中章浩<sup>\*</sup>

## Tribology Characteristics of DLC Film Based on Hardness of Mating Materials

Byung Chul Na, Akihiro Tanaka

**Key Words:** DLC (Diamond-Like Carbon, 경질탄소막), Friction(마찰), Wear(마멸), Hardness of Mating Material(대면 경도), Raman Spectra(라만분석)

**Abstract :** Tribological testing of DLC films was conducted using a rotating type ball on a disk friction tester in a dry chamber. This study made use of four kinds of mating balls that were made with stainless steel but subjected to diverse annealing conditions in order to achieve different levels of hardness. In all load conditions using martensite mating balls, the test results demonstrated that the friction coefficient was lower when the mating materials were harder. The high friction coefficient found in soft martensite balls appeared to be caused by the larger contact areas. The wear track on the mating balls indicated that a certain amount of material transfer occurs from the DLC film to the mating ball during the high friction process. Raman Spectra analysis showed that the transferred materials were a kind of graphite and that the contact surface of the DLC film seemed to undergo a phase transition from carbon to graphite during the high friction process.

### 1. 서 론

경질탄소(DLC)필름은 우수한 트라이볼로지 특성과 화학적 안정성으로 인하여 전자기기, 고성능 기계류 부품등에 내 마멸 코팅재료로서 주목을 받고 있다.<sup>(1)</sup> 경질탄소 코팅 막에 대한 기존의 연구는 대부분 경질탄소 증착기술 또는 경질탄소 코팅 자체의 특성에 관한 연구가 수행되어져 왔다.<sup>(2,3)</sup> 그러나 경질탄소 코팅의 트라이볼로지 특성은 상대 마찰재의 특성에 큰 영향을 받는다.<sup>(4,5)</sup> 따라서 상대 마찰재의 경도는 경질탄소 코팅의 트라이볼로지 특성에 큰 영향을 미치는 인자 중에 하나로 작용하며 본 연구에서는 상대 마찰재의 경도 및 적용하중 변화가 경질탄소의 마찰, 마멸특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

### 2. 시험장치 및 시편

트라이볼로지 특성시험은 Fig. 1에 도시된 바와 같은 볼-디스크 타입 마멸시험기를 제작하여 시험하였다.

경질탄소 필름은 RF 플라즈마를 이용한 화학 증착(CVD) 법으로 CH<sub>4</sub> 가스분위기에서 실리콘 웨이퍼 위에 증착하여 제작하였다. 이때, 가스 압력과 기저 편향전압(substrate bias voltage)은 각각 6.7 Pa 와 -700V로 제작되었다. 증착된 경질탄소 필름의 두께는 0.4 - 0.5 μm 정도이고 평균 표면 거칠기는 약 1 nm 이다. 마찰용 시편으로는 Table 1에 제시된 바와 같은 4종류의 볼 시편(φ=4mm)과 1종류의 경질탄소를 사용하였다. 볼 시편은 모두 스테인리스 강을 사용하였으며 각각 열처리를 달리하여 경도에 차이가 나도록 도모하였으며 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 각각의 경도를 측정하였다. 볼 시편 중 3종은 열처리를 달리한 마르텐사이트 조직이고 나머지 1종은 마르텐사이트 볼 시편보다 낮은 경도를 나타내는 오스테나이트 조직이다.

<sup>†</sup> 자동차부품연구원

E-mail : bcna@katech.re.kr

TEL : (041)559-3075 FAX : (041)559-3069

<sup>\*</sup> 産業技術總合研究所

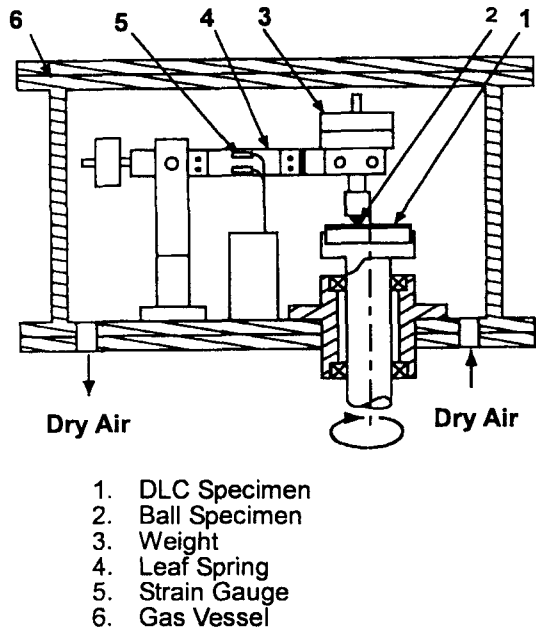


Fig. 1 Schematics of Friction Tester

Table 1 Mating Ball Specimen

Stainless Ball Type	Hardness (Gpa)	Structure or Method
Hardened (SUS440C)	7.08	Martensite (FCC)
Medium Annealed	4.68	Martensite (FCC)
Fully Annealed	2.28	Martensite (FCC)
Austenite (SUS304)	1.53	Austenite (BCC)
DLC	~ 16.5	DLC on Si wafer by CVD

시험에 사용된 하중조건은 각 볼 시편에 대하여 0.64N, 1.28N, 1.92N, 3.20N, 4.48N 이며 회전 속도는 200 rpm, 총 회전 수는 20,000 회전을 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

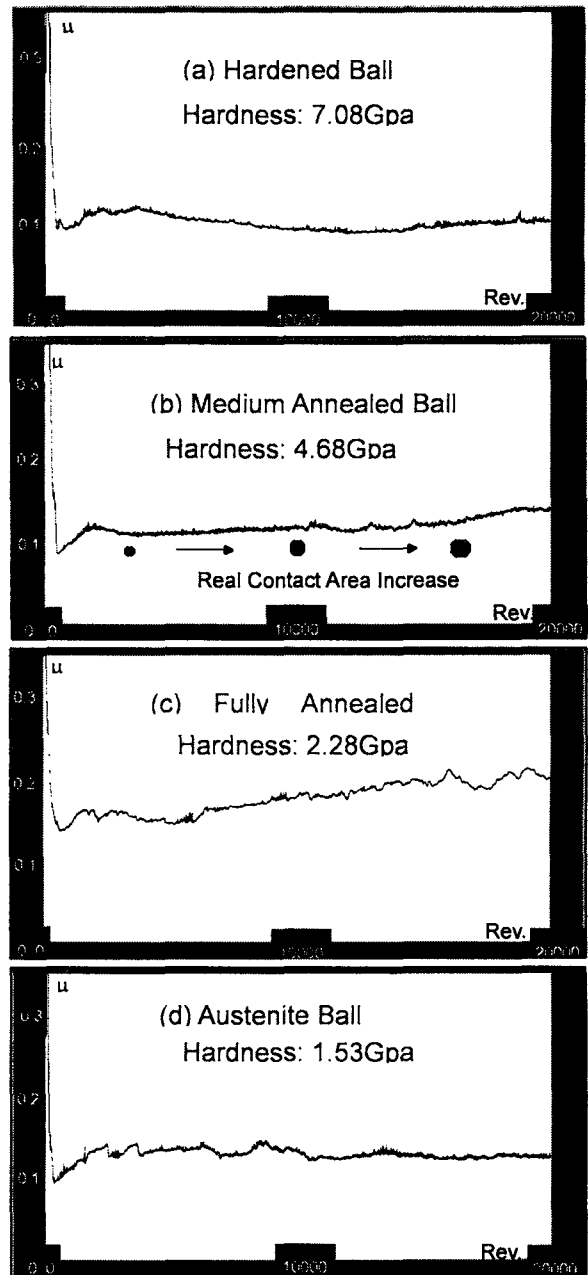
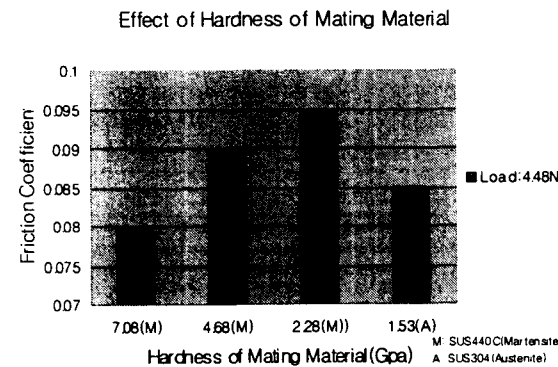
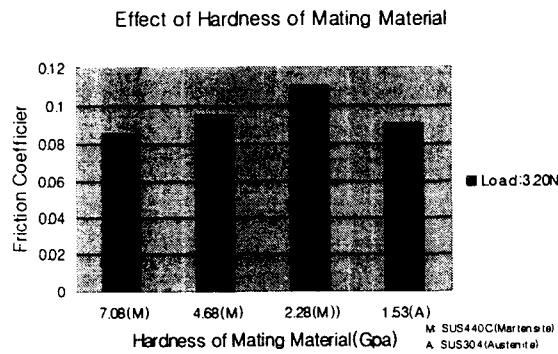
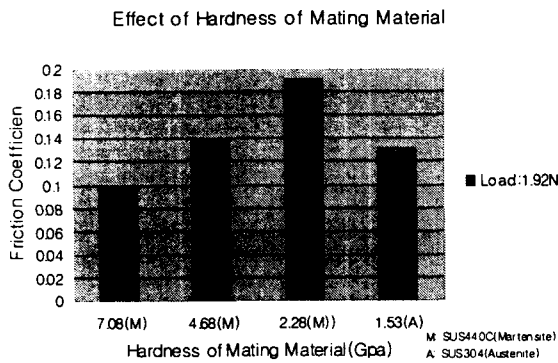
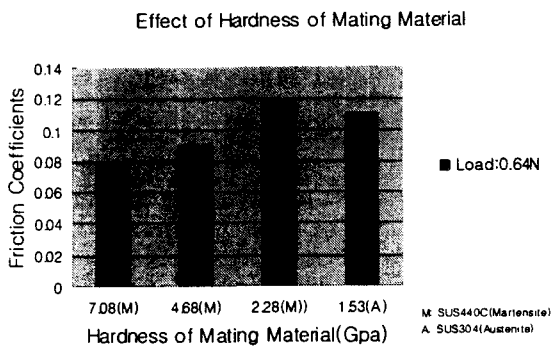


Fig. 2 Some Friction Coefficients Measurements (Load=1.92N)

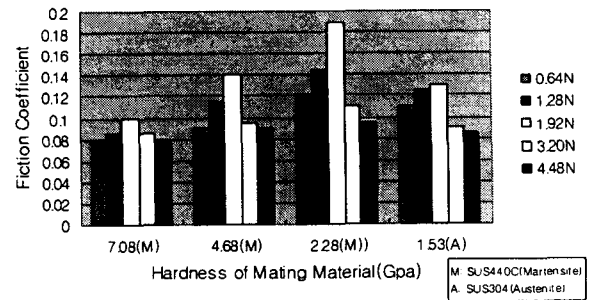
#### 3.1 마찰계수 측정

Fig. 2에 하중조건이 1.92N 일 경우, 경도가 다른 각 볼 시편에 대한 마찰계수 변화를 도시하였다. Fig. 2 (a), (b), (c) 의 마르텐사이트 볼 시편에 대한 마찰계수 측정결과 경도가 낮을수록 최종적으로 큰 마찰계수를 나타내었다.



**Fig. 3 Comparison of Friction Coefficient Depending on the Hardness of Mating Balls**

**Effect of Applied Load and Hardness of Mating Material**



**Fig. 4 Effect of Hardness of Mating Ball and Applied Load**

시험초기 과도기 구간을 제외하고는 마모가 점차 진행됨에 따라, 경도가 낮은 볼 시편에서는 경도가 높은 볼 시편에서보다 마찰계수의 증가 폭이 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 마모가 진행됨에 따라 볼 시편과 경질탄소와의 실 접촉면적이 증가함에 기인한 것으로 사료되며 Fig. 2의 (b)에 실 접촉면 증가에 대한 개략도를 도시하였다. 즉, 연질 볼 시편일수록 회전수가 증가함에 따라 실 접촉면적이 넓어지게 되며 이에 따라 마찰계수가 증가하게 된다.<sup>(6,7)</sup> 경도가 다른 여러 시편에 대한 상대비교를 방법론적 접근법으로 도입한 본 연구의 특성상 웨이퍼 변형 등을 고려한 실제 이론적 접촉면적을 산출하지는 않았으나 동일조건이 적용되는 조건 하에서의 변화동향은 일정하게 유지되므로 경질탄소 표면을 평면으로 가정하고 하중에 의한 볼 시편 탄성변형만을 고려하여 접촉반경을 이론적으로 고려할 경우 아래와 같이 볼 시편 탄성계수 역수의 1/3승에 비례함을 알 수 있다.<sup>(8)</sup>

$$a \propto \left(\frac{NR}{E'}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

여기서,  $a$ 는 탄성접촉반경,  $N$ 은 하중,  $R$ 과  $E'$ 는 각각 볼 시편 반경과 탄성계수를 나타낸다. 따라서 접촉하중 및 접촉속도가 일정할 경우 연질 볼 시편에서의 접촉면적이 넓어지게 될 것을 유추할 수 있으며 이러한 실 접촉면적의 차이는 마멸 시험 후 경질탄소 접촉표면의 마멸윤곽(Fig. 5)이나 볼 시편의 마멸면(Fig. 6)을 관찰을 통하여 그 경향을 확인할 수 있다. Fig. 3에는 하중조건

이 각각 64N, 1.92N, 3.20N, 4.48N일 경우 각 볼 시편의 경도 변화에 따른 마찰계수 변화를 비교, 도시하였다. 마르텐사이트 조직 볼 시편의 경우, 모든 하중조건에서 볼 시편의 경도가 낮을수록 마찰계수는 높게 나타났다. 연질 볼 시편에서 마찰계수가 높게 나타나는 이유는 회전수 증가에 따라 연질 볼 시편의 실 접촉면적이 경질 볼 시편보다 넓어지기 때문으로 생각된다. 오스테나이트 볼의 경우 완전 풀림(fully annealed)된 마르텐사이트 볼 시편보다 낮은 마찰계수를 나타내었다. Fig. 4에는 적용하중 변화 및 볼 시편 경도 변화에 따른 마찰계수의 변화를 비교, 도시하였다. 모든 경도의 볼 시편에 대하여 1.92N의 하중조건이 가해질 경우 최대 마찰계수를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 1.92 N 이상의 하중조건에서 경질탄소와 상대 마찰 볼 시편간의 물질이동(material transfer) 현상이 증가하였기 때문으로 사료된다. 1.92N 이하의 하중조건에서는 실 접촉면적의 증가가 마찰계수에 주된 영향을 미치나 1.92N 이상의 하중조건에서는 경질탄소와 상대 볼 시편간의 물질이동 증가로 인한 마찰력 감소가 마찰계수에 주된 영향을 미치는 것으로 사료된다. 접촉면에서의 마찰력이 증가함에 따라 경질탄소로부터의 물질전달이 증가하여 마찰계수가 낮아지게 되며 이 경우 전달된 물질이 경질탄소와 볼 시편의 접촉 경계면에서 직접접촉을 방지하고 일종의 고체 윤활제로 작용하게 된다. 경질탄소의 낮은 마찰계수와 마멸율(wear rate)은 경질탄소로부터 carbon-like material의 물질전달에 의한 것이며 이때의 마찰과정으로 경질탄소는 상 변태를 겪는다고 알려져 있다.<sup>(5)</sup> 본 연구에서는 상 변태과정을 겪고 전달된 물질의 규명을 위하여 라만 스펙트럼 분석(Raman Spectra Analysis)을 시행하여 그 성분을 분석하였다.

### 3.2 경질탄소와 상대 볼 시편의 마멸특성

Fig. 5 에는 1.92N의 하중이 가해질 경우 각 볼 시편에 의해 경질탄소 접촉부에 생성된 마멸윤곽(wear profile)을 도시하였다. 마찰계수 측정에서 언급한 바와 같이 마르텐사이트 볼 시편 중 연질 볼 시편과 시험된 경질탄소일수록 마멸윤곽은 더 넓게 생성되어 실 접촉 면적이 커졌음을 알 수 있다.

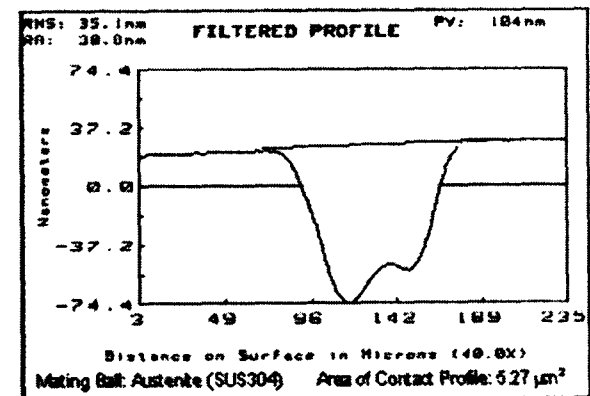
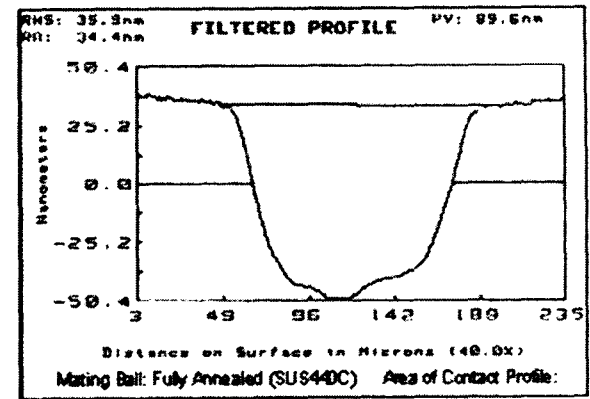
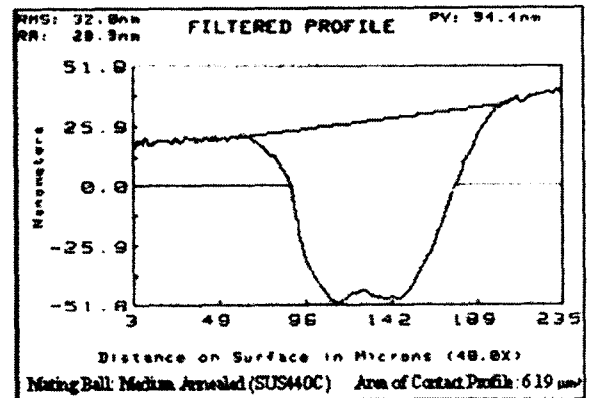
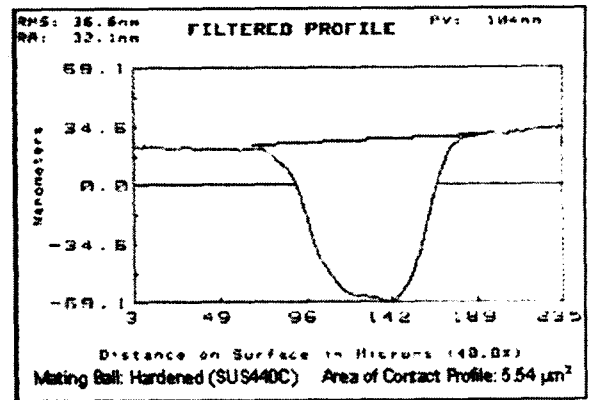


Fig. 5 Some Wear Profiles on DLC Films (Load=1.92N, 20,000 rev)

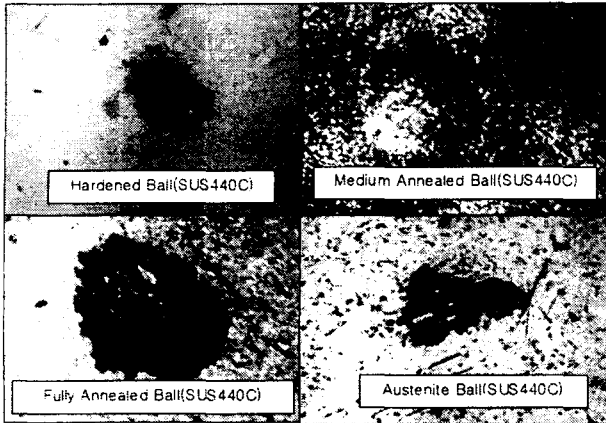


Fig. 6 Wear Trace Morphology on Mating Balls (Load=3.2N, 20,000 rev)

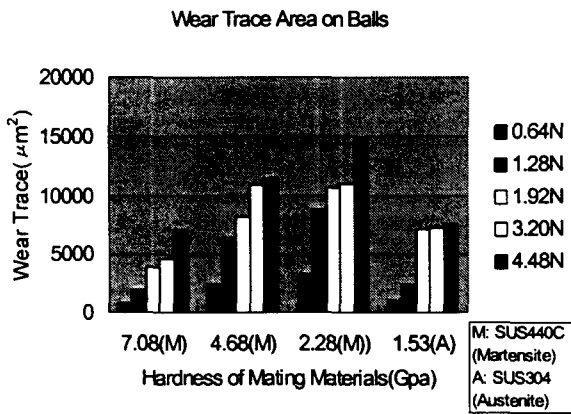


Fig. 7 Area of Wear Trace on Mating Ball

Fig. 6 에는 마멸시험 후 상대 볼 시편에 생성된 마멸흔적(wear trace)을 도시한 것이다. 이 또한 마르텐사이트 볼 시편들 중 연질일수록 넓은 마멸흔적을 나타내었다. 경질탄소 필름에서의 넓은 마멸윤곽이나 상대 볼 시편의 마멸흔적은 직접 접촉에 의한 마멸과정 임을 고려할 때 접촉부 실 접촉 면적과 비례적인 관계를 나타내게 된다. 따라서 상대 볼 시편의 재질이 같을 경우 연질의 상대 볼 시편일수록 경질탄소와의 실 접촉면적이 넓어지게 되고 마찰계수는 증가하게 된다. 오스테나이트 볼 시편의 경우 완전 풀림 된 마르텐사이트 볼 시편보다 마멸윤곽 및 마멸흔적이 낮게 나타났다. Fig. 7 에는 상대 볼 시편에 생성된 마멸 흔적을 타원형으로 가정하여 적용하중 및 상대 볼 시편 경도에 따라 그 접촉면적을 비교, 도시한 것이다. 하중조건이 증가할수록 상대 볼 시편 마멸흔적이 커짐을 알 수 있다. Fig. 8 에는

Wear Rates of DLC Films Depending on Hardness of Mating Materials

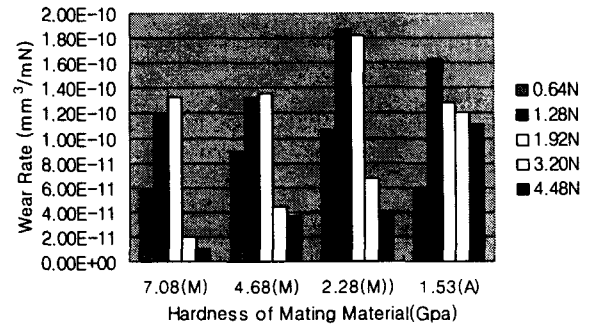


Fig. 8 Wear Rates of DLC Film

상대 볼 시편과 하중조건에 따른 경질탄소의 마멸율 (wear rate) 을 도시하였다. 마멸율의 경향은 마찰계수 시험결과와 유사하며 마멸율은 하중에 따라 증가하다가 정점 이후 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 반면, 최대 마멸율을 나타내는 하중조건이 경질(7.08Gpa, 4.68Gpa) 상대 볼 시편의 경우 1.92N에서, 연질(2.28Gpa, 1.53Gpa) 상대 볼 시편의 경우 1.28N에서 발생하였다. 이러한 최대 마멸율 위치의 이동은 경질탄소와 상대 볼 시편 간의 마찰력 증가로 인한 물질전달의 영향으로 사료된다. 만일 경질탄소 접촉면에서의 마찰력이 증가하여 물질전달에 의한 효과가 우세해지면 마찰계수와 마모율이 오히려 줄어들게 된다. 3.2N과 4.8N의 하중조건에서는 상대 볼 시편의 경도가 낮을 수록 마모율은 커지며 경하중 조건(1.28N, 1.92N)에 비하여 상대적으로 낮은 마모율을 나타낸다.

### 3.3 전달물질과 라만 스펙트럼 분석

Fig. 9에는 상대 볼 시편에 전달된 물질의 확대 사진을 도시하였다. 흰 부위는 원래 볼 시편의 스크래치 부위이고 검은 부위가 경질탄소로부터의 전달되어 스크래치 부분을 덮고 있는 물질이다. Fig. 9의 접촉부는 원래 검은 전달물질로 덮여있었으나 내부면과의 비교를 위하여 그 일부를 벗겨내고 촬영한 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 경질탄소와 상대 볼 시편은 직접 접촉하는 것이 아니라 그 경계면에 전달물질이 매개체로 작용하고 있음을 알 수 있다. Fig. 10에는 각 상대 볼 시편 접촉면에 도포되어 있는 전달물질에 대한 라만 스펙트럼 분석결과를 도시하였다. 라

만 스펙트럼 참조표<sup>(9)</sup> (reference table)에 의하면 1380 cm<sup>-1</sup> 부근에서 경질탄소와 전달물질에 공히 나타난 첫번째 피크는 SP3 탄소상(carbon) 물질을 나타내며 일반 경질탄소에 자주 나타나는 피크이다. 경질탄소에만 나타난 두 번째 피크는 SP2 탄소상 물질을 나타내는 피크이며 경질탄소 제조에 따라 생성되는 피크이다. 상대 볼 시편에 도포된 전달물질에서는 경질탄소와는 달리 SP2 탄소 피크가 없으며 모두 흑연(graphite) 피크가 검출되었다. 따라서 경질탄소로부터 볼 시편에 전달된 물질은 흑연이며 마찰과정으로 인하여 경질탄소 접촉부에서는 탄소에서 흑연상으로 상 변화가 일어났음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

상대 볼 시편의 경도를 고려한 경질탄소 필름의 트라이볼로지 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론에 도달할 수 있었다. 동일조직 볼 시편에서는 연질 볼 시편일수록 큰 마찰계수

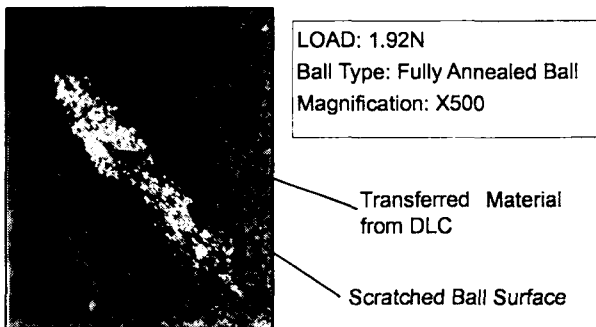


Fig. 9 Transferred Material on Mating Ball

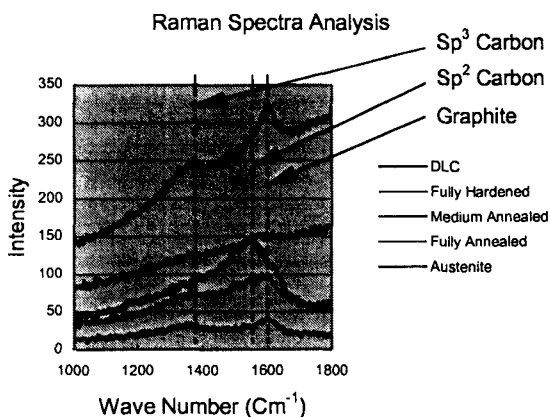


Fig.10 Raman Spectra Analysis (Load=1.92N)

를 나타내었다. 연질 볼 시편에서 마찰계수가 크게 나타나는 것은 연질 재료가 마찰시험도중 경질 재료에 비해 실 접촉면이 증가하기 때문으로 사료된다. 1.92N 이하의 하중조건에서는 실 접촉면 증가의 영향이 마찰계수에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 1.92N 이상의 하중조건에서는 경질탄소의 물질전달에 의하여 마찰계수가 크게 낮아짐을 알 수 있었다. 하중조건을 크게 할수록 상대 볼 시편에 생성되는 마멸흔적은 증가함을 알 수 있었다. 최대 마멸을 나타내는 하중조건은 경질 볼 시편의 경우 1.92N, 연질 볼 시편의 경우 1.28N에서 발생하였다. 경질탄소와 상대 볼 시편은 직접 접촉하지 않으며 그 경계면에 경질탄소에서 전달된 흑연이 존재함을 확인하였다.

#### 참고문헌

- (1) Bhushan, B. and Gupta, B.K, *Handbook of Tribology*, McGraw-Hill, New York, 1991.
- (2) Tanaka, A., Ko, M.W, Kim, S.Y., Lee, S.H. and Kumagai, T., "Friction and Wear of Diamondlike Carbon Films Deposited Using Different Methods Under Different Conditions," *Diamond Films and Technology*, Vol. 8, No. 1, pp. 51 - 64, 1998.
- (3) Liu, H., Tanaka, A. and Umeda, K, "The Tribological Characteristics of Diamond-like Carbon Films at Elevated Temperatures," *Thin Solid Films*, Vol. 346, pp. 162 - 168, 1999.
- (4) Tanaka, A., Ogura, S. and Murata, R. "Friction and Wear of Plastics Sliding Against Diamond-like Carbon Films," *Proceedings of ASIATRIB '98*, pp. 569 - 573, 1998.
- (5) Liu, H., Tanaka, A. and Kumagai, T. "Influence of Sliding Mating Materials on the Tribological Behavior of Diamond-like Carbon Films," *Thin Solid Films*, Vol. 352, pp. 145 - 150, 1999.
- (6) 이봉구譯, *Tribology 개론*, 동명사 p.203, 1996.
- (7) 김청균, *Introduction to Tribology*, 청문각.
- (8) Healing, J., *Principle of Tribology*, Macmillan Press LTD, 1983.
- (9) Bachmann, P. K. and Messier, R., *Chem. Eng. News*, p.242, 1989.