

## RF-PECVD로 증착된 DLC 박막의 온도 변화에 따른 트라이볼로지 특성

조용경 · 신윤하 · 이영제\*

성균관대학교 대학원 기계공학과, \*성균관대학교 기계공학부

### The Influence of the Temperature Increase on the Tribological Behavior of DLC Films by RF-PECVD

Yong-Kyung Cho, Yun-Ha Shin and Young-Ze Lee\*

Graduate School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

\*School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

**Abstract** – DLC (Diamond Like Carbon) films show very desirable surface interactions with high hardness, low friction coefficient, and good wear-resistance properties. The friction behavior of hydrogenated DLC film is dependent on tribological environment, especially surrounding temperature. In this work, the tribological behaviors of DLC (Diamond-like carbon) films, prepared by the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) method, were studied in elevated temperatures. The ball-on-disk tests with DLC films on steel specimens were conducted at a sliding speed of 60 rpm, a load of 10 N, and surrounding various temperatures of 25°C, 40°C, 55°C and 75°C. The results show considerable dependency of DLC tribological parameters on temperature. The friction coefficient decreased as the surrounding temperature increased. After tests the wear tracks of hydrogenated DLC film were analyzed by optical microscope, scanning electron spectroscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The surface roughness and 3-D images of wear track were also obtained by an atomic force microscope (AFM).

**Key words** – plasma enhanced chemical vapor deposition, diamond-like carbon films, friction and wear, ball-on-disk, raman spectroscopy.

#### 1. 서 론

세라믹코팅은 마멸에 대한 저항성 및 고체윤활 효과가 매우 우수하여 개발 초기부터 마멸에 대한 연구가 본격화되었고, 최근에는 내마멸성 및 저마찰이 요구되는 기계부품 및 신소재 등 다양한 분야에 사용되고 있다[1,2]. 특히 DLC(diamond-like carbon) 경질코팅은 그 가운데서도 고경도이며, 우수한 내마모성과 매우 낮은 마찰계수를 가지고 있고, 화학적으로도 매우 안정하여 여러 분야에 사용되고 있다[3,4]. 또한 코팅의 공정 온도가 다른 코팅들과는 달리 낮아서 상온에서 합성이 가능하므로 모재의 제한이 거의 없이 종이, 폴리머, 세

라믹스, 그리고 각종 금속에 이르기까지 거의 모든 재료에 응용이 가능하다[5]. 최근에는 전자기기, 고성능 기계류 부품, 금형, 공구, 자동차 부품 등 다양한 분야에 고윤활성, 내식성, 내마멸 코팅재료로서 주목을 받고 있다[5]. 그러나 저마찰의 원인에 대한 연구는 미진하며, 특히 온도 증가의 영향을 고려한 연구는 활발히 이루어지지 않고 있다. 그 동안의 연구에서는 운동면에 윤활성이 좋은 막이 형성되고, 이 막은 탄화수소 성분이 상대적으로 많으며, 그로 인해 DLC박막이 저마찰과 내마멸성을 나타낸다고 보고되었다[6,7]. 한편, 구조적 조성의 변화에 대한 연구는 라만 분석을 통해 운동면에 탄소가 풍부한 막이 형성되며, 이 막은 그래파이트와 유사한 구조를 갖는다는 정도로 보고되었다[8,9].

본 연구에서는 DLC 박막의 저마찰과 내마멸성 특성

†주저자 · 책임저자 : yzlee@skku.edu

을 분석하기 위해 온도 증가의 영향을 고려하여 D(Disorder) 밴드( $I_D$ )와 G(Graphite) 밴드( $I_G$ )의 비, 그리고 G 피크 위치가 마찰과 마멸에 미치는 영향을 라만 분석을 통하여 살펴보았다.

### 2. DLC 박막의 실험

실험에 사용된 DLC 박막은 p-type (100)실리콘 모재에 증착되었다. 모재의 경도는 9.2 GPa, 그리고 표면 거칠기는 17 nm(RMS)이었다. 박막은 Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition(RF-PECVD) 방법을 통해 100 nm의 두께로 증착하였다. RF power는 150 W이었다. 증착을 위해 실리콘 모재를 각기 중성수와 아세톤 그리고 메탄올을 사용하여 10분씩 세척하였고, 80°C 황산수( $H_2O_2:H_2SO_4=1:5$ ) 용액으로 10분간 세척하였다. 산화막을 제거하기 위해 불화수소 산 용액으로 에칭을 한 후, 표면의 불순물을 제거하고 활성화시키기 위해 가스압 1 Torr와 150 W의 RF power로 수소 플라즈마를 사용하여 5분간 세척하였다. 다음에 메탄과 수소가스를 반응로에 주입하여 박막을 성장시켰다. 모재는 박막이 성장되는 동안 플라즈마에 의해서만 가열되었고, 증착은 모든 시편에 대해 10분간 수행되었다. 증착 조건은 Table 1과 같다.

박막의 마찰 및 마멸 특성을 살펴보기 위해 Fig. 1과 같은 ball-on-disk 형태의 미끄럼 시험기를 사용하여 윤활유 없이 실험을 수행하였다. 하중이 전달되는 고정된 볼 시편은 베어링 강(AISI 52100, 직경 4.8 mm, 표면조도 0.023  $\mu\text{m rms}$ )을 사용하였고, 회전하는 디스크 시편은 박막이 형성된 실리콘 모재를 사용하였다. 미끄럼 실험은 공기 중에서 온도를 25°C, 45°C, 65°C 그리고 75°C까지 증가시켜 각기 한 시간 동안 수행되었다. 미끄럼 속도는 0.02 m/s(60 rpm)이었고 하중은

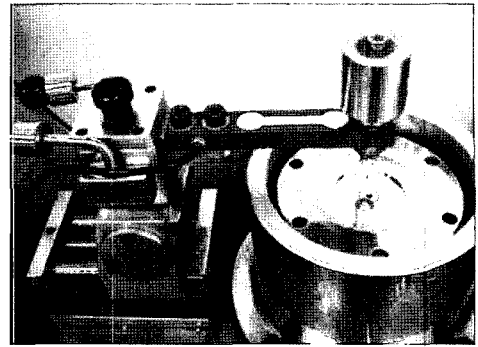


Fig. 1. A sliding wear tester.

모든 실험에서 10 N으로 일정하였다.

실험 도중에 시험기에 부착된 로드 셀에 의해 마찰력을 측정하였고, 실험이 종료된 후에 시편을 분석하였다. 마멸량은 실험 전과 후의 형상 변화를 표면조도계(Tencor Alpha-Step 500)로 측정하였고, DLC박막의 조직은 AFM(Seiko SPA-400)을 상용하여 살펴보았다. DLC박막의 구조적인 물성 변화는 600 nm 단과장을 사용하여 라만(Jobin-Yvon T64000)으로 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

DLC 박막의 온도 증가에 따른 마찰특성 변화를 살펴보기 위해 온도를 증가시키며 미끄럼 실험을 수행하였다. 각 온도에서 측정된 마찰계수의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 25°C에서는 500회전 후 마찰계수의 평균값이 0.16 정도이었고, 온도가 증가함에 따라 마찰계수의 평균값은 점차 감소하여, 75°C에서는 0.056 정도로 25도에 비해 1/3 정도를 나타내었다. 따라서 온도

Table 1. Deposition conditions of the DLC films deposited by the RF PECVD

Substrate	p-type Si (100)
Deposition gas	CH <sub>4</sub> : 20 sccm H <sub>2</sub> : 80 sccm
Working pressure	1 Torr
RF power	150 W
Deposition time	10 minutes
Substrate temperature	Room temperature

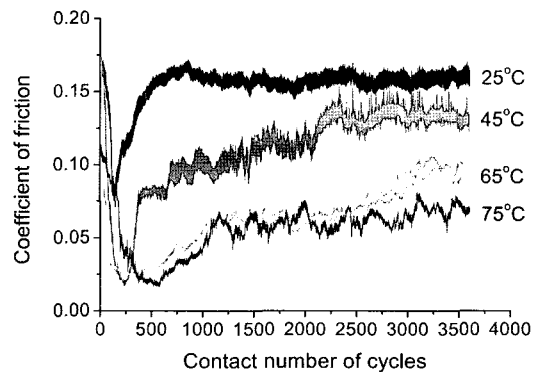


Fig. 2. The changes of COF with temperature.

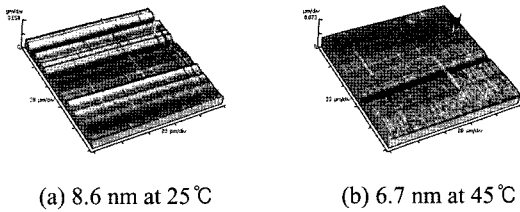


Fig. 3. The surface roughness and AFM images of worn surfaces at each temperature.

가 증가함에 따라 마찰, 마모의 특성을 나타내는 마찰 계수가 감소하는 일정한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 이러한 마찰, 마모 특성의 변화는 접촉하는 스틸 재료와 DLC 박막의 표면에서의 변화로 이어질 것이라 예상되었다. 접촉 표면의 변화를 분석하기 위하여 DLC 박막 표면의 형상을 AFM을 이용하여 Fig. 3의 3-D mapping으로 도식화 하고, 표면의 RMS(Root Mean Square) roughness를 측정하였다. 온도가 증가함에 따라 마멸면의 표면조도가 감소하고 표면이 평탄해지는 것을 볼 수 있다. 특히 저온에서 나타났던 홈이나 굽힌 자욱이 점차 감소함을 알 수 있다.

마멸면의 물성변화를 보기 위해 표면 경도를 측정하였다. Fig. 4에서 보듯이 마멸면의 표면경도는 온도가 증가함에 따라 열에 의한 연화(thermal softening) 현상에 의해 감소하였다. 이러한 현상은 표면의 전단강도를 낮추어 마찰계수가 온도증가에 따라 감소하는 주된 이유가 된다. 마멸량을 측정해 보면 마멸량이 25°C에서  $1.64 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ , 그리고 75°C에서  $1.41 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 으로 약간 감소하였다. 일반적으로 마멸량은 표면 경도에 반비례하여 표면경도가 감소하면 마멸량이 증가하는 경향이 있는데, 본 실험에서는 표면의 연화 현상에 의해 현저하게 감소한 마찰계수 때문에 경도 감

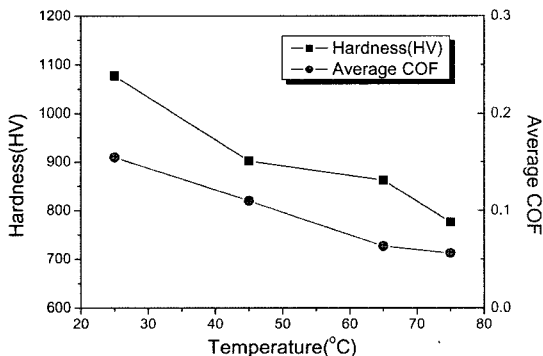


Fig. 4. The change of the surface hardness.

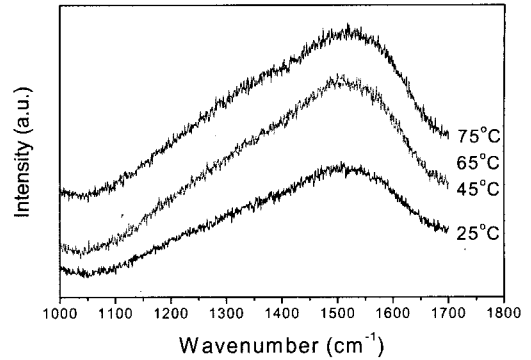


Fig. 5. Raman graph of wear tracks at various temperatures.

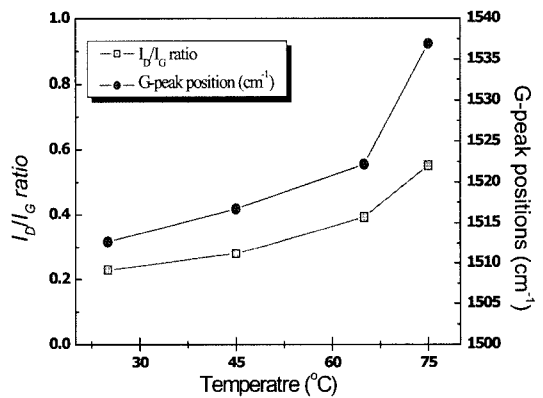


Fig. 6. ID/IG ratio and G-peak position of the DLC films as a function of temperature.

소에도 불구하고 마멸량이 감소하였다.

마지막으로 마멸면에 존재하는 탄소의 구조 변화를 라만으로 측정하여 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 라만 측정 방법은 다이아몬드결합(sp<sup>3</sup>)과 흑연결합(sp<sup>2</sup>)을 구분할 수 있기 때문에 DLC 박막의 구조 분석에 널리 사용된다[10]. 라만 분광법은 가우시안(Gaussian) 피크 분리를 이용하여 G(graphite) band와 D(disordered) band로 알려진 두 피크의 형태로 분리하여 분석할 수 있다[11]. 분리한 두 가지 다른 피크를 가지고 탄소의 결합 정도를 예측할 수 있으며, sp<sup>3</sup> 결합과 sp<sup>2</sup> 결합을 구분함으로써 DLC 박막의 그래파이트화 정도를 알 수 있다. 또한 DLC 박막의 두께가 증가할 수록 G피크의 강도도 증가한다고 알려져 있다[12]. 각 온도에서 측정된 G(그래파이트) 피크의 세기는 Fig. 5에서 보듯이 75°C일 때 최대를 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따라 마멸량이 감소하였다는 것과 동일한 결과를 나타

내고 있다.

이러한 결과는 라만 분석으로부터 D(Disorder)-band (ID)와 G(Graphite)-band(IG)의 비율과 G 피크 위치 변화로도 알 수 있다. 온도를 25°C에서 75°C로 증가함에 따라 G 피크는 Fig. 6에서 보듯이 점차로 주파수가 높은 쪽으로 이동하였으며 ID/IG 비율도 0.23에서 0.56 점차 증가하였다. 이것은 탄소 구조에 있어 sp<sup>2</sup>에 대한 sp<sup>3</sup>의 비율이 감소하였다는 의미한다. G 피크의 위치가 고주파로 이동함에 따라 비정질 탄소에 있어서 sp<sup>3</sup> 결합의 비율이 감소한다고 보고되었다[13]. 따라서 본 실험에서 온도가 증가함에 따라 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>의 비율이 감소하였다는 것은 DLC 박막에서 그래파이트화가 진행되었다는 것을 나타낸다[14]. 그러므로 박막의 그래파이트화는 DLC 박막의 저마찰과 내마멸 특성과 매우 밀접한 연관을 갖는다.

#### 4. 결 론

온도 증가에 따라 DLC 박막의 마찰 및 마멸 특성을 알아보기 위해 미끄럼 실험을 수행하였고, 마멸면에서 ID와 IG의 비율 및 G 피크 위치 변화를 라만 분석을 통해 살펴보았다. 마찰계수와 마멸량이 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 표면의 조도가 감소하였고 표면의 경도가 열에 의한 연화 현상에 의해 감소하였다. 라만 분석을 통해 온도가 증가함에 따라 그래파이트화가 진행되었음을 확인하였고, 이러한 그래파이트화와 표면 조도 감소에 의해 마찰 및 마멸이 감소하였다.

#### 후 기

이 논문은 2004년도 한국과학재단의 지원(과제번호 R01-2004-000-10822-0)에 의하여 연구되었습니다.

#### 참고 문헌

1. Cho, C. W. and Lee, Y. Z., "Effects of oxide layer on the friction characteristics between TiN coated ball and steel disk in dry sliding," *Wear*, Vol. 254, pp. 383-390, 2003.
2. A. Matthews and S.S. Eskildsen, "Engineering applications for diamond-like carbon," *Diamond and Related Materials*, Vol. 3, pp. 902-911, 1994.
3. A. Grill, "Review of the tribology of diamond-like carbon," *Wear*, Vol. 168, pp. 143-153, 1993.
4. S. J. Bull, "Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 4, pp.827-836, 1995.
5. Shin, K. S., Cho, C. W. and Lee, Y. Z., "The Effects of Surface Roughness on wear-life of DLC Coating in Dry Sliding," *Journal of the KSTLE*, Vol. 21, No. 3, pp. 130-135, June 2005.
6. K. Miyoshi, "Studies of mechanochemical interactions in the tribological behavior of materials," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 43-44, pp.799, 1990.
7. J.-P. Hirvonen, R. Lappalainen, J. Koskinen, A. Anttila, T.R. Jervis and M. Trkula, "Tribological characteristics of diamond-like films deposited with an arc-discharge method," *Journal of Materials Research*, Vol. 5, pp. 2524, 1990.
8. A. Erdemir, M. Switala, R. Wei and P. Wiblbur, "A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 50, pp. 17, 1991.
9. A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan and P. Wilbur, "Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 76-77, pp. 559, 1995.
10. J. Robertson, "Mechanical properties and structure of diamond-like carbon," *Diamond and Related Materials*, Vol. 1, pp. 397-406, 1992
11. S. F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, Y. S. Wu and H. Yang, "DC bias effects in the deposition of a-C:H films using the screen-grid method in electron cyclotron resonance chemical vapour deposition," *Diamond and Related Materials*, Vol. 7, pp. 1213-1218, 1998
12. T.W. Scharf and I.L. Singer, "Quantification of the Thickness of Carbon Transfer Films Using Raman Tribometry," *Tribology Letters*, Vol. 14, 2003, pp. 137-145, 2003.
13. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderon, "Modeling studies of amorphous carbon," *Physical Review B*, Vol. 30, pp. 870, 1984.
14. A.A. Qgwu, R. W. Lamberton, S. Morley, P. Maguire and J. McLaughlin, "Characterisation of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy," *Physica B*, Vol. 269, pp. 335-344, 1999.