

DLC 필름의 마찰마모 특성의 습도 의존성에 대한 연구

박세준^{1*} · 이광렬¹ · 이승철¹ · 고대홍²

¹한국과학기술연구원 미래기술연구본부, 서울 136-791

²연세대학교 세라믹공학과, 서울 120-749

(2006년 2월 15일 받음)

R.F. PACVD법을 이용하여, 벤젠을 반응기체로 사용하여 순수한 DLC필름을 증착하였다. DLC필름의 마찰마모특성은 시험 환경을 제어하기 위하여 챔버로 고립된 ball-on-disk형식의 마모시험기를 이용하여 측정하였다. 상대습도에 따른 필름의 마찰특성을 관찰하기 위하여, 상압에서 챔버 내의 습도를 0-90%로 조절하면서 관찰하였다. 그리고 상대면 물질의 영향을 알아보기 위하여 스틸볼과 함께 DLC필름이 코팅된 스틸볼을 사용하였다. 스틸볼을 사용시 습도가 0%에서 90%로 증가함에 따라 마찰계수가 0.025에서 0.2로 크게 증가하였다. Fe-rich debris가 생성되지 않는 DLC가 코팅된 볼을 사용하여 실험한 경우에, 마찰계수는 상대 습도가 90%인 경우에도 0.08정도로, 스틸볼을 사용하였을 경우보다 훨씬 더 낮은 습도의존성을 보여주었다. 스틸볼 사용시 나타나는 DLC필름의 마찰계수의 큰 습도의존성은 습도가 증가함에 따라 debris의 크기 증가와 함께 스틸볼의 마모로 인한 Fe-rich debris의 생성과 밀접한 관계가 있음을 확인 할 수 있었다. 그리고 스틸볼을 사용하여 90%의 습도에서 마모 시험을 하는 중간에 습도를 0%로 변화시키며 관찰한 결과, 마찰계수 값이 급격히 감소하였다. 이와 같은 결과를 통하여, Fe-rich debris가 마찰계수에 미치는 영향은 debris내의 Fe원소가 습도에 매우 민감한 흑연상의 전이층을 형성시킨다는 것을 확인 할 수 있었다.

주제어 : 유사 다이아몬드 흑연, 습도 의존성, Fe-rich debris, 상대제 물질, 흑연화

1. 서 론

Diamond-like carbon(DLC)필름은 다이아몬드와 유사한 높은 경도와 화학적 안정성을 갖고 있는 경질코팅재료이다. 특히 DLC필름은 10^3 -0.3정도의 낮은 마찰계수와 우수한 내마모 특성을 갖고 있어, 고체윤활박막으로 자기저장매체의 디스크와 슬라이더, 항공우주분야의 베어링, 그리고 각종 공구 및 생체 재료에 응용을 위한 연구가 진행 중에 있다.[1-4] 그러나 DLC필름의 다양한 응용을 위해 풀어야 할 문제점 중에 하나가 DLC 필름의 마찰마모특성이 주변 환경, 특히 상대습도에 크게 의존한다는 것이다.[5] 건조한 공기나 질소, 또는 Ar 분위기에서는 DLC 필름의 마찰계수는 0.1이하로 매우 낮게 나타낸다고 알려져 있다. 하지만 매우 습한 공기나 산소 분위기에서 DLC필름의 마찰계수는 0.6정도로 매우 증가한다고 보고되고 있다.[6-8] 이러한 마찰마모특성의 습도의존성은 습도가 존재하는 분위기

에서 마찰계수가 감소하는 다이아몬드와 같은 다른 경질코팅 재료와 상반되는 특성이다.[9]

비록 DLC필름이 화학적으로 매우 안정하지만, DLC필름의 마찰마모특성의 습도의존성을 마찰화학 반응의 관점에서 설명하는 많은 연구가 보고 되었다. Kokaku등은 습한 분위기에서 DLC필름 표면의 불안정한 산화층이 마찰계수를 증가시킨다고 발표하였다.[10] 그러나 Marchon[11, 12]과 Strom등[13]은 산소분위기에서 산화된 카본층의 탈착에 의해서 필름 표면의 평탄화가 발생한다고 발표하였다. 그들은 이러한 평탄화에 의한 접촉면적의 증가가 높은 마찰계수와 관련 있다고 하였다. Yang등은 습한 분위기에서 마모시험중 발생하는 debris가 응집을 하게 되고, 이러한 응집이 상대면의 미끄러짐을 방해하기 때문에 마찰계수가 증가한다고 발표하였다.[14]

앞서 서술한 바와 같이 현재까지 DLC필름의 습도의존성에 대한 많은 연구는 필름과 습기와의 반

* [전자우편] tolive4@kist.re.kr

응을 통해서 이해하려는 방향으로 진행되어 왔다. 그러나 DLC필름의 습도의존성을 명확하게 이해하기 위해서는 필름과 습기와의 반응뿐만 아니라 트라이보 시스템을 이루고 있는 상대면 재료와 습기와의 반응도 함께 연구되어야 한다. 따라서 본 실험에서는 스틸볼과 DLC필름이 코팅된 스틸볼을 사용하여 DLC필름의 마모시험을 한 후, DLC필름의 습도의존성에 대한 상대재의 영향을 조사하였다. 이를 통하여 Fe-rich debris와 마찰계수의 습도의존성과 밀접한 관련이 있음을 확인하였다. 그리고 마모시험 중 습도를 변화시킴으로써, 스틸볼을 사용하였을 경우에 발생하는 Fe-rich debris가 마찰계수를 증가시키는 이유에 대해서 고찰하였다.

II. 실험방법

본 실험에 사용된 DLC필름은 13.56 MHz를 사용하는 r.f PACVD장치를 사용하여 (100) 방향의 Si wafer위에 합성하였다. 준비된 기판은 에틸알콜을 사용하여 세척한 후 챔버 내에서 Ar 플라즈마를 이용하여 0.5 Pa의 압력과 -400 V의 바이어스 전압에서 15분 동안 기판 표면을 건식 세척하였다. 그리고 DLC필름을 증착하기 전에 접착력의 증진을 위하여 SiH₄ 가스를 이용하여 5nm 두께의 a-Si:H 결합층을 증착하였다. 이렇게 증착된 a-Si:H 결합층은 DLC필름과 실리콘을 형성하는 금속 기판이나 Si wafer사이의 접착력을 향상시킨다고 알려져 있다.[15] 필름 합성에 사용된 합성 가스로는 벤젠(C₆H₆)를 사용하였으며, 챔버로 유입되는 가스의 양은 8 sccm으로 고정시켰으며, 합성압력은 1.33 Pa

이었다. 합성 시 바이어스 전압은 -400V 이었으며, 필름의 두께는 1 μm로 하였다.

필름의 마찰마모시험은 측정분위기의 조절을 위해 챔버로 고립된 ball-on-disc type의 마모시험기를 사용하였다. 그리고 습도에 따른 마찰마모특성을 챔버 내의 습도를 0%에서 90%로 조절하여 측정하였다. 하중은 400 gf 가하였고, 13.8 cm/s의 회전속도를 유지하며, 26500 회 동안 마모시험을 수행하였다. DLC필름의 마찰마모특성에 대한 상대재료로는 AISI 52100 (직경 6 mm) 베어링 볼과 Si wafer에 코팅된 DLC필름과 동일한 필름이 2 μm 증착된 볼을 사용하였으며, 생성된 필름 트랙의 반경은 6 mm였다. 마모시험 후 DLC필름의 트랙 표면에 형성된 debris의 성분을 AES (Auger Electron Spectroscopy)로 조사하였다. 그리고 이들의 모양은 SEM과 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 그리고 마모 시험 후 scar표면에 형성된 전이층의 결합구조를 Raman분광기를 이용하여 조사하였다. 사용된 Raman 분광기는 액화질소로 냉각되는 CCD multichannel detector를 가진 Jobin-Yvon사의 LabRam HR 모델을 사용하였다. 그리고 514.4 nm의 파장을 가진 Ar-ion laser를 사용하여 800-2000 cm⁻¹ 범위 안에서 측정을 실시하였다.

III. 결과 및 토의

그림 1(a)는 DLC필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에 습도에 따른 DLC필름과 DLC필름이 코팅된 볼 사이에서의 마찰계수를 회전 수에 따라 보여주고 있다. 습도가 0%에서는 0.03 정도의 낮고 안정한

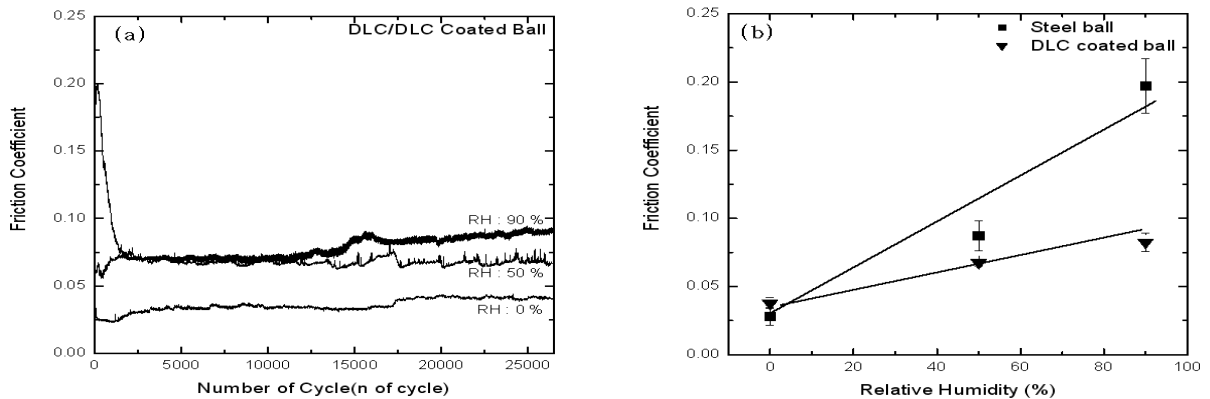


그림 1. (a) 습도에 따른 DLC필름과 DLC필름이 코팅된 볼 사이의 마모회전 수에 따른 마찰계수

(b) 스틸볼과 DLC필름이 코팅된 볼을 사용했을 때 DLC필름의 평균 마찰계수의 습도 의존성

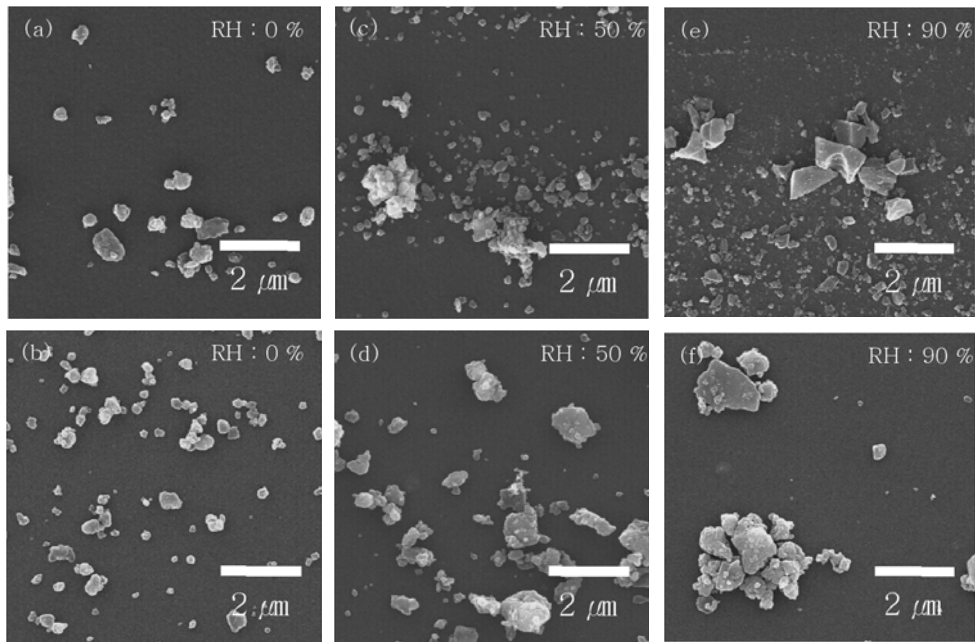


그림 2. 상대습도에 따른 트랙 주변에 형성된 debris의 SEM 미세구조 사진.

(a)(c)(e) 스틸볼을 사용한 경우.

(b)(d)(f) DLC 필름이 코팅된 볼을 사용한 경우.

마찰계수를 나타내고 있으며, 50%에서는 0.06, 그리고 습도가 90%에서는 0.08로 습도가 증가함에 따라 약간 증가하고 있다. 그리고 마찰계수의 평균값을 DLC 필름이 코팅된 볼과 코팅이 되지 않은 스틸볼과 비교하여 그림 1(b)에 나타내었다. 도시한 평균값은 마찰계수의 전이영역을 배제하기 위하여 10000 회전 이후의 값을 평균하였다. DLC 필름이 코팅된 스틸볼을 사용한 경우의 마찰계수는 코팅이 되지 않은 스틸볼을 사용한 경우에 비해 매우 낮은 습도의존성을 보여주고 있다.

트랙주변에 존재하는 debris의 형태 및 크기를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)와 (b)는 각각 스틸볼을 사용한 경우와 DLC 필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에 debris의 형태 및 크기를 보여주고 있다. 볼의 종류와 관계없이 습도가 0%에서는 작은 debris들이 트랙주변에 흩어져 존재함을 보여주고 있다. 그러나 그림 2(c)와 (d)와 같이 습도가 증가함에 따라 debris의 크기가 증가하고, 습도가 90%일 때 크기가 큰 debris들이 응집되어 있음을 보여주고 있다. 이러한 debris들의 응집과 크기의 증가는 습도가 증가함에 따라 대기 중에 존재하는 물 분자에 의해 발생한 것으로 생각된다. Debris 크기가 증가하게 되면 상대면이 필름

위를 미끄러질 때 debris를 파괴시키기 위해서 더 큰 파괴에너지가 필요하게 된다. 이러한 파괴에너지의 증가는 마찰계수의 증가로 이어지므로, debris 크기의 증가는 마찰계수 증가의 한 요인이 된다. 따라서 DLC 필름이 코팅된 볼을 사용하였을 때, 그림 1(a)에서 관찰된 습도가 증가함에 따라 마찰계수가 증가하는 것은 debris의 크기의 변화로 설명된다. 그러나 습도의 변화에 따른 debris 크기의 변화만 관찰될 뿐, 사용한 볼의 종류에 따른 debris 크기는 특별한 차이를 보여주지 않았다. 따라서 스틸볼을 사용한 경우에 마찰계수의 높은 습도의존성은 debris 크기의 변화뿐만 아니라 또 다른 원인이 있음을 알 수 있다.

그림 3(a)와 (b)는 각각 그림 2에서 관찰된 debris의 조성을 AES로 측정된 결과이다. 비교의 편이를 위하여 산소피크를 기준으로 정규화 하였다. 스틸볼을 사용한 경우, 그림 3(a)에서 보면 습도가 0%일 때에는 debris내에 Fe를 전혀 관찰할 수 없었다. 그러나 습도가 증가함에 따라 debris 내의 Fe의 함량은 증가하였다. 이러한 debris 내의 Fe의 함량의 증가는 습도가 0%에서 90%로 증가함에 따라 스틸볼의 표면이 산화되면서 볼의 마모량이 $4.5 \times 10^{-11} \text{ mm}^3/\text{cycle}$ 에서 $2.9 \times 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{cycle}$ 로

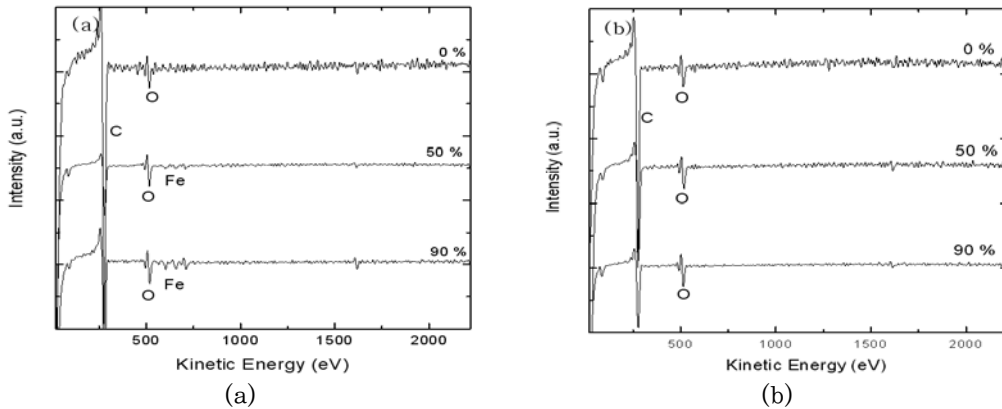


그림 3. 습도에 따라 마모트랙 표면에 형성된 debris의 AES 스펙트럼
 (a) DLC필름과 스틸볼을 사용한 경우
 (b) DLC필름과 DLC 코팅된 볼을 사용한 경우

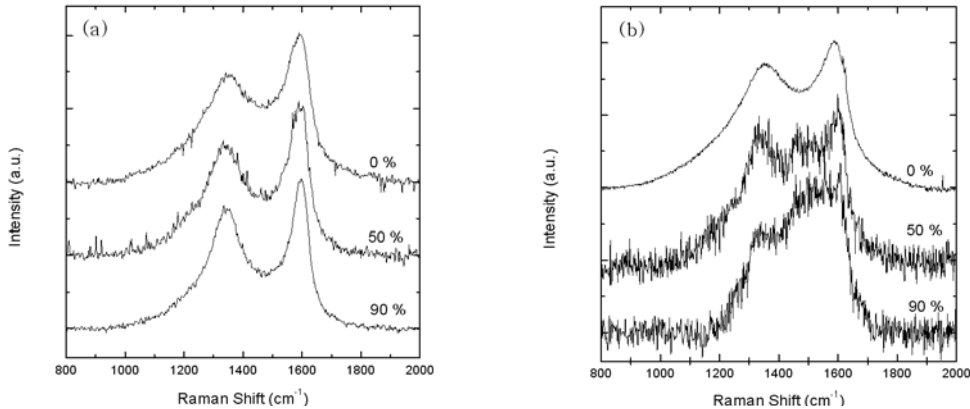


그림 4. 습도 변화에 따른 전이층의 Raman 스펙트럼
 (a) 스틸볼을 사용한 경우
 (b) DLC필름이 코팅된 볼을 사용한 경우

증가했기 때문이다.[16] 그러나 DLC 코팅된 볼을 사용한 경우에는 DLC필름의 마모가 발생하면서 대기중의 산소와 결합하여 debris를 형성함으로써, 그림 3(b)와 같이 debris의 조성이 탄소와 산소로 구성되어 있다. Kim 등은 스틸볼을 사용하여 DLC필름의 마모 시험을 한 경우에 형성되는 Fe-rich debris는 마찰계수의 증가와 밀접한 관련이 있다고 발표하였다.[17] 따라서 스틸볼을 사용하였을 경우에 마찰계수의 높은 습도의존성은 습도가 증가함에 따라 형성되는 Fe-rich한 debris와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 그리고 DLC필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에는 이러한 Fe-rich debris가 형성되지 않으므로써, 마찰계수는 스틸볼의 사용한 경우 보다 낮은 습도의존성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

DLC필름의 마모로 인하여 scar 표면에 형성되는

전이층의 특성은 DLC필름의 마찰마모특성을 결정하는데 있어서 큰 영향을 준다고 보고되고 있다.[18-20] 그림 4는 scar 표면에 형성된 전이층의 결합구조를 알아보기 위하여 측정된 Raman 스펙트럼을 보여주고 있다. 비교의 편이를 위하여 피크의 세기를 전체 세기로 정규화 하여 나타내었다. 그림 4(a)는 스틸볼을 사용한 경우에 습도에 따라 형성된 전이층의 Raman 스펙트럼이다. 이 경우에 Raman 스펙트럼은 습도에 관계없이 완전한 흑연상의 구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 그리고 그림 4(b)와 같이 DLC필름이 코팅된 볼을 사용하였을 경우에도 습도가 0% 일 때에는 전이층의 구조가 스틸볼을 사용한 경우와 동일하게 흑연상의 구조를 나타내고 있다. 그러나 DLC필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에 습도가 증가함에 따라 전이층의 구조가 변화하여 상대습도가 90%일 때 전이층의 구조는 diamond

-like 구조를 보여주고 있다. Fe의 경우 탄소계 물질의 흑연화를 촉진시키는 촉매로 알려져 있다.[21] 따라서 스틸볼을 사용한 경우에 높은 습도에서 전이층이 흑연상의 구조를 이루고 있는 것은 Fe의 촉매 역할 때문임을 짐작할 수 있다. 그리고 두 경우 사이에서의 마찰마모특성의 차이는 Fe-rich debris의 존재와 함께 전이층의 결합구조의 차이에서 기인한다고 볼 수 있다. Park등은 최근 발표한 논문에서 스틸볼을 사용한 경우에 마찰계수의 증가에 대한 Fe-rich debris의 역할에 대해서 제안하였다.[22] 그들의 제안에 따르면 debris내에 존재하는 Fe는 2가지 방식으로 마찰계수를 증가시킨다. 첫째로는 Fe-rich debris자체가 DLC필름의 윤활특성을 감소시켜 마찰계수를 증가시킨다고 하였다. 두 번째로는 Fe-rich debris내의 Fe가 debris의 크기를 증가시키고 작은 크기의 debris들의 응집을 발생하여 마찰계수를 증가시킨다고 하였다. 그러나 본 실험 결과에 의하면 스틸볼과 DLC필름이 코팅된 볼을 사용하여 각각의 습도에 따라 마찰 마모 특성을 비교하면, 스틸볼의 마모에 의해 발생된 Fe-rich debris의 영향은 Fe-rich 한 debris 자체가 DLC필름의 윤활특성을 감소시키거나, debris 내의 Fe에 의해서 촉진된 흑연상의 전이층이 습도에 민감하게 반응하여 마찰계수를 증가시키는 것이라고 생각 된다.

Park등이 제시한 마찰계수의 증가와 Fe-rich한 debris과의 관계를 확인하기 위하여 마모 시험 도중 습도를 90%에서 0%로 변화시켰다. 만약 Fe-rich debris 자체가 DLC필름의 윤활특성을 감소시킨다면 습도가 90%일 때 형성된 Fe-rich debris로 인하여, 습도가 0%로 변화하여도 마찰계수는 거의

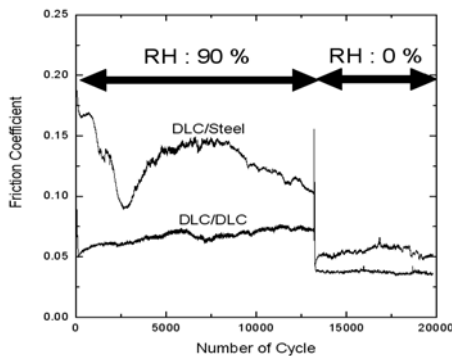


그림 5. 마모시험 도중 습도를 90%에서 0%로 변화 시켰을 때 상대재에 따른 DLC필름의 마모 회전수에 따른 마찰계수

변화가 없거나 서서히 감소하게 될 것이다. 그림 5는 이러한 실험의 결과를 보여주고 있다. 마모시험 도중 습도가 90%에서 0%로 급격하게 변화하게 되면 마찰계수는 습도의 변화에 따라 즉시 감소함을 보여주고 있다. 그리고 DLC필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에 비해 스틸볼을 사용한 경우의 마찰계수가 더 큰 감소량을 보여주고 있다. 따라서 마찰계수에 대한 debris 내의 Fe의 영향은 오직 습도에 민감한 흑연상의 전이층의 형성하기 때문임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통하여 습도에 따라 DLC필름의 마찰 마모 특성이 변화하는 것은 DLC필름의 고유의 특성이 아니라 상대재의 재질에 크게 의존함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

스틸볼과 DLC필름이 코팅된 볼을 사용하여 DLC 필름의 마찰 마모 특성을 비교한 결과 습도에 따라 DLC필름의 마찰 마모 특성이 변화하는 것은 DLC 필름의 고유의 특성이 아님을 알 수 있었다. 높은 습도 분위기에서 스틸볼을 이용하여 마모 시험을 하였을 경우에 debris 내에 존재하는 Fe는 전이층의 구조를 흑연상의 구조로 변화시켰다. 이러한 흑연상의 전이층이 습도에 매우 민감하기 때문에 높은 습도에서 높은 마찰계수 값을 나타냄을 관찰하였다. DLC 필름이 코팅된 볼을 사용한 경우에는 debris 내에 Fe가 존재하지 않으므로 전이층의 구조가 diamond-like한 구조를 가지고 있어 마찰 마모 특성이 습도에 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 DLC 필름의 마찰 마모 특성이 습도에 의존하는 것은 상대재와 습기와의 반응에 크게 의존함을 알 수 있었으며, 특히 스틸볼을 사용하였을 경우에 스틸볼과 습기의 반응으로 인해 존재하는 Fe가 마찰마모특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원 (과제번호:04K1501-01110)으로 수행되기에 이에 감사를 드립니다. 아울러 이 연구결과에 대해서 깊은 토론에 응해준 김태영군에게 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C. Donnet, Surf. Coat. Technol. **100-101**, 180 (1998).
- [2] J. A. Heimberg, K. J. Wahl, I. L. Singer, and A. Erdemir, Appl. Phys. Lett. **78**, 2449 (2001).
- [3] A. Grill, Diamond Rel. Mater. **12**, 166 (2003).
- [4] A. Dorner, B. Wielage, and C. Schurer, Thin Solid Films **355-356**, 214 (1999).
- [5] R. Gilmore and R. Hauert, Surf. Coat. Technol. **133-134**, 437 (2000).
- [6] K. Enke, Thin Solid Films, **80**, 227 (1981).
- [7] R. Memming, H. J. Tolle, and P. E. Wierenga, Thin Solid Films **143**, 31 (1986).
- [8] A. K. Gangopadhyay, P. A. Willermet, M. A. Tamor, and W. C. Vassell, Tribol. Intl. **30**, 9 (1997).
- [9] K. Holmberg and A. Matthews, Coating Tribology, Elsevier, Amsterdam 1994.
- [10] Y. Kokaku and M. Kitoh, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2311 (1989).
- [11] B. Marchon, N. Heiman and M. R. Khan, IEEE Trans. Mag. **26**, 168 (1990).
- [12] B. Marchon, M. R. Khan and N. Heiman, IEEE Trans. Mag. **26**, 2670 (1990).
- [13] B. D. Strom, D. S. Bogy, C. S. Bhatua, and B. Bhushan, J. Tribol. **113**, 689 (1991).
- [14] S. H. Yang, H. Kong, K.-R. Lee, S. Park, and D. E. Kim, Wear **252**, 70 (2002).
- [15] A. Grill, B. Meyerson, and V. Patel, J. Mater. Res. **3**, 214 (1988).
- [16] S. J. Park, J.-K. Kim, K.-R. Lee, and D.-H. Ko, Diamond Rel. Mater. **12**, 1517 (2003).
- [17] M.-G. Kim, K.-R. Lee, and K. Y. Eun, Mater. Sci. Res. Symp. Proc. **498**, 177 (1998).
- [18] A. Grill, Wear **168**, 143 (1993).
- [19] K. Jia, Y. Q. Li, T. E. Fischer, and B. Gallois, J. Mater. Res. **10**, 1043 (1995).
- [20] Y. Liu and E. I. Meletis, J. Mater. Sci. **32**, 3491 (1997).
- [21] J. Fujita, M. Ishida, T. Ichihashi, and Y. Ochiai, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2686 (2002).
- [22] S. J. Park, K.-R. Lee, and D.-H. Ko, J. Tribol. Intl. **137**, 913 (2004).

Humidity Dependence of Tribological Behavior of DLC Films

Se Jun Park^{1*}, Kwang-Ryeol Lee¹, Seung-Cheol Lee¹, and Dae-Hong Ko²

¹*Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650*

²*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749*

(Received February 22, 2006)

Diamond-like carbon (DLC) film was deposited using benzene (C_6H_6) by r.f-plasma assisted chemical vapor deposition. The tribological properties of the DLC film were tested by rotating ball-on-disc type tribometer isolated by a chamber. The tribological test was performed in air environment of relative humidity ranging from 0 to 90% in order to observe the tribological behavior of the DLC film with the change of humidity. We used steel ball and DLC coated steel ball to investigate the effect of the counterface material. Using steel ball, the friction coefficient of DLC film increased from 0.025 to 0.2 as the humidity increased from 0% to 90%. In case of DLC coated steel ball which didn't form the Fe-rich debris, the friction coefficient showed much lower dependence of humidity as 0.08 in relative humidity 90%. We confirmed that the high humidity dependence of the friction coefficient using steel ball resulted from the increase of debris size with humidity and the formation of Fe-rich debris by the wear of steel ball. And the friction coefficient was immediately dropped when the relative humidity changed from 90% to 0% during test using steel ball. From this result, we confirmed that the effect of the Fe-rich debris on the friction coefficient was that Fe element in debris formed the highly sensitive graphitic transfer layer to humidity.

Keywords : Diamond-like carbon, Humidity dependence, Fe rich debris, Counterface materials, Graphitization

* [E-mail] tolive4@kist.re.kr