

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 다이아몬드상 카본(Diamond-like carbon; DLC) 박막의 표면 조도를 적절히 조절하기 위하여 나노-스케일의 파상형 표면(nano-undulated surface)을 가지도록 표면 개질하여, 마찰 거동의 습도 의존성 성질을 약화하는 방법을 제시하는 것에 관한 것이다.

### 【대표도】

도 1

### 【색인어】

다이아몬드상 카본, 나노 패턴, Ni-dot, 상대습도, 마찰시험(Tribology)



## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

마찰계수의 상대습도 의존성이 감소된 나노 스케일 파상형 다이아몬드상 카본(DLC) 박막{DIAMOND-LIKE CARBON FILM WITH NANO-UNDULATED SURFACE THAT REDUCES THE HUMIDITY DEPENDENCE OF THE SLIDING FRICTION}

### 【발명의 상세한 설명】

#### 【기술분야】

<1> 본 발명은 습도 의존성이 감소된 다이아몬드상 카본(DLC; diamond-like carbon) 박막에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나노 스케일의 파상형의 표면(nano-undulated surface)을 가진 다이아몬드상 카본 박막에 관한 것이다.

#### 【배경기술】

<2> 다이아몬드상 카본(DLC; diamond-like carbon) 박막은 원자 단위의 매우 매끈한 표면으로 낮은 마찰 계수를 보이는 특징이 있으며 높은 탄성계수 및 경도 등의 우수한 기계적 특성으로 내마모성이 우수하기 때문에 고관절 또는 무릎 관절과 같은 의학용 임플란트 재료의 보호막으로 최근 각광을 받고 있는 재료이다.

<3> 상기 DLC 박막에 있어서, 고진공 및 건조한 조건에서는 DLC 박막의 마찰 계수가 0.1 이하로 매우 낮으며, 미세구조 및 화학적 조성의 변화가 매우 작다고 보고되고 있다. 하지만, DLC 박막의 마찰 계수는 상대 습도와 같이 주변 환경에 매우 민감하여 그 적용의 한계가 있고 알려져 있다. DLC 박막의 마찰 계수는 습한 환경이나 산소 환경 조건에서는 0.6까지 상승한다고 보고되었다.



<4> 이에 따라 이러한 환경조건에 의한 DLC 박막의 마찰 거동을 설명하는 여러 가설들이 제안 되었으나, DLC 박막의 마찰·마모 기구에 대한 논쟁은 여전하며, 특히 주변 환경이 역할에 대해서 아직도 이해되지 않는 부분이 많은 실정이다.

<5> 따라서, 다양하게 DLC 박막을 적용하기 위해서는 마찰계수의 습도 의존성이 낮은 DLC 박막이 필요하게 되었다.



**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

<6> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 마찰계수의 습도의존성이 감소된 DLC 박막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**【과제 해결 수단】**

<7> 상기한 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 다이아몬드상 카본(DLC; diamond-like carbon) 박막은 기판 상의 나노 닷(nano dot) 패턴 위에 형성되며 RMS(root mean square) 조도 5 ~ 50nm의 나노 스케일의 파상형 표면 조도를 갖는다.

<8> 본 발명에서는, 나노-스케일의 파상형 표면 조도(nano-undulated roughness)를 가지는 DLC 박막을 합성하였다. 상기 DLC 박막이 나노 스케일의 파상 형태로 형성되는 경우, 나노 스케일 파상 표면이 상대재료인 베어링 강(bearing steel)과 DLC 박막 사이의 마찰-화학 반응을 억제하기 때문에, 일반 대기 중에서 DLC 박막의 마찰 계수를 최소화할 수 있기 때문에 나노-스케일의 파상형의 표면을 가지는 DLC를 이용한다.

<9> 본 발명에 따른 나노 스케일의 파상형 표면 조도를 가지는 DLC 박막은 다음과 같은 과정으로 형성한다.

<10> 도 1은 나노 스케일 표면 조도를 갖는 DLC 박막의 제조방법을 모식적으로 나타낸 것이다.

<11> 먼저 기판 상에 나노 닷 패턴을 형성하기 위한 나노 닷 예비층을 형성한다.



나노 닷은 나노 사이즈의 닷을 의미한다. 기판은 응용에 따라 여러 가지로 사용될 수 있으며 열처리시 재료의 변형이 없는 것이라면 특정 기판에 한정되지 않는다.

<12>           상기 나노 닷 예비층은 금속이나 세라믹 등 기판 및 이후 형성될 다이아몬드 상 카본과 반응하지 않는 안정한 물질이라면 다양한 물질로 형성이 가능하다. 이때 나노 닷으로 사용될 수 있는 금속은 니켈, 코발트, 크롬, 철, 아연, 구리, 금, 은, 폴리브데늄, 팔라듐, 백금 등이 있다.

<13>           상기 나노 닷 예비층은 기판 위에 증착됨으로써 형성되는데, 스퍼터를 이용하여 증착된다(도 1a). 이때, 상기 금속 박막은 1nm에서 20nm의 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 이보다 얇은 박막에서는 충분한 표면 조도를 형성할 수 없으며 이보다 두꺼운 박막을 사용하면 후속 공정인 열처리 과정에서 박막이 파괴되는 문제가 있다. 또한, 상기 값보다 작은 경우 두께 조절이 어려우며, 상기 값보다 큰 경우에는 닷이 크게 형성되기 때문에 기판과의 밀착력이 나빠져 금속 닷 부위가 쉽게 박리 되기 때문이다.

<14>           본 발명에 따른 일 실시예에서는 금속 닷 패턴의 직경을 20nm에서 800nm 정도로 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 닷 패턴의 직경은 금속 박막의 두께에 비례하여 증가한다.

<15>           다음으로 상기 금속 박막을 수소 분위기에서 급속 열처리(RTP; rapid thermal process)를 통하여 나노 사이즈 닷 패턴을 형성한다(도 1b).

<16>           이 때 급속 열처리는 사용한 금속에 따라 시간과 온도를 조절할 수 있다. 상기 시간과 온도를 조절할 때는 금속이 충분히 닷으로 변형될 수 있도록 설정하는



것이 중요하다. 따라서, 각 금속에 따라 더 낮은 온도나 더 높은 온도, 또는 더 긴 시간이나 더 짧은 시간에도 가능함은 물론이다.

<17> 예를 들면, 본 발명의 실시예에서 후술할 니켈의 경우에는 약 온도 800℃ 조건에서 약 10분간 열처리함으로써 수행할 수 있다.

<18> 그 다음, 상기 열처리된 기판에 메탄(CH<sub>4</sub>) 가스를 반응 가스로 유입시켜, RF-PACVD(radio frequency-plasma assisted chemical vapor deposition)를 이용하여 DLC 박막을 증착한다(도 1c). 이때, 박막의 두께는 사용 목적에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으며, 100nm에서 수 마이크로미터가 되는 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않는다. 그 외에도, 상기한 닷의 크기에 따라 박막의 두께를 조절할 수 있다.

<19> 예를 들어, 닷의 높이(height)가 70~80nm가 되는 경우에는 최소 100nm 이상의 DLC 박막을 형성할 수 있으며, 더 두껍게 하는 것이 코팅 막의 내구성 측면에서 유리하다.

<20> 상기한 제조 방법을 통해 제조한 DLC 박막은 나노 스케일의 파상형 표면을 가지며 5 내지 50nm의 RMS 표면 조도 값을 갖는 것을 특징으로 하며, 더 바람직하게는 9nm 내지 14nm, 더욱 바람직하게는 13~14nm인 것을 특징으로 한다. 특히, 9nm 이상 14nm의 표면 조도에서는 습도 의존성이 최소화된다.

<21> 표면 조도는 DLC 박막이나 TiN, WC/ C 등에 있어서, 내마모 보호 박막의 마찰·마모 거동에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나로 작용한다고 알려지고 있다.



마이크로-스케일(macro-scale)의 마찰·마모 현상에서는, 표면 조도가 마모 입자의 생성, 실제 접촉면에서의 입자의 제거 및 마모 입자의 뭉치는 것을 방지하여, 마찰 계수를 작게 할 수 있다고 보고 되고 있다.

<22> 또한, 후술할 실시예의 실험 결과를 보면 표면 조도에 따라 DLC 박막의 습도 의존성이 변하는 데, 본 발명은 습도 의존성이 최소화된 DLC 박막을 제공한다.

<23> 상기 박막은 다양한 재료의 표면과의 마찰계수를 감소시킬 수 있다. 예를 들어 금속 볼, 세라믹 볼, 종이, 폴리머 등으로 이루어진 표면과의 마찰계수를 감소시킨다. 또한, 상기한 나노 파상형 DLC 박막을 이용하면 습도환경뿐 아니라, 건조(dry) 환경, 공기 중(ambient air), 수중(water), 오일(oil) 환경 등에서 마찰 계수를 감소시킬 수 있다.

<24> 상기한 바와 같은 특성을 이용하여 본 발명에 따른 나노 스케일의 파상형 DLC는 자동차 엔진 부품 및 고관절 또는 무릎 관절과 같은 의학용 임플란트 재료의 보호막으로 사용이 가능하다.

#### 【효과】

<25> 볼-온-디스크(ball-on-disk) 타입의 마찰계[tribometer]를 이용하여, RMS 표면 조도 2.0nm부터 13.44nm까지의 구간에서 나노 스케일 파상형 DLC과 스틸 베어링 볼(steel bearing ball)과의 마찰 계수의 거동을 평가한 결과, 평탄한 DLC 필름의 경우는 상대 습도가 증가함에 따라 마찰 계수가 증가하였으나, 13.44nm의 표면 조도를 갖는 나노 스케일 파상 DLC 필름은 습도에 따른 마찰 계수의 변화가 나타나지 않았다. 화학 성분 분석으로 통하여 평탄한 DLC 표면과의 볼이 접촉하는 면에서의



마찰 계수를 상승시키는 산화철이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 나노스케일 파상 표면에서는 상대 습도가 높은 경우 마모 부스러기(wear debris) 내의 산화철이 거의 나타나지 않았다. 이런 현상 때문에 전이층(transfer layer)의 마찰-화학 반응(tribo-chemical reaction)이 억제되고, 또한 마찰 계수의 거동에 습도의 영향이 감소한다.

<26> 따라서, 본 발명에 따르면 습도 의존성이 감소한 나노 스케일의 파상형 DLC를 제공한다.

**【발명의 실시를 위한 구체적인 내용】**

<27> 이때, 상대 습도 0%, 50%, 90%인 환경에서, 3nm, 5nm, 8nm 그리고 13.4nm의 RMS 표면 조도를 가지는 DLC 박막의 마찰·마모 실험을 수행하였다.

<28> 나노 스케일 파상형 DLC 박막은 직경이 81nm, 140nm, 200nm 그리고 540nm인 니켈-닷(nickel dot) 패턴이 형성된 기판에 DLC 박막을 증착함으로써 제작이 가능하였다.

<29> 마찰 및 마모 거동은 마모 실험 중 마찰 계수를 측정하여 구하였으며, 마모 트랙(wear track)과 볼의 마모흔(wear scar)은 미세현미경 분석과 화학적 분석을 통하여 관찰하였다.

<30> DLC 박막의 표면 조도를 변화시키기 위하여 박막 증착 이전에 나노 크기를 가진 니켈 (Ni) 나노 닷(nano dot)을 실리콘 표면에 형성하였다. 이러한 나노 크기의 파상형 표면(nano-undulated surface)을 만드는 과정은 아래와 같은 방법을 따른다.





- <31> 실시예 1. 다이아몬드 상 카본(DLC) 박막 증착
- <32> 먼저 니켈 박막을 열처리하여 나노-사이즈의 니켈 닷이 형성된 실리콘웨이퍼 (Si-wafer) 위에 증착하여 DLC 박막을 제조하였다.
- <33> 먼저, 600마이크로미터 정도 두께의 실리콘 웨이퍼(100) 위에 DC 마그네트론 스퍼터(DC magnetron sputter)를 이용하여 40W의 전원을 인가하여 니켈 박막을 증착하였다. 이때, 상기 니켈 박막은 각각 2, 7, 10, 18nm의 두께로 형성하였다.
- <34> 다음으로 상기 니켈 박막을 수소 분위기에서 온도 800℃ 조건에서 10분간 급속 열처리(RTP; rapid thermal process)를 통하여, 나노-사이즈의 니켈 닷 패턴을 형성하였다. 이때 니켈 닷 패턴의 직경은 각각 81nm, 140nm, 200nm 그리고 540nm으로 관찰되었다.
- <35> DLC 박막은 메탄(CH<sub>4</sub>) 가스를 반응 가스로 유입시켜, RF-PACVD(radio frequency-plasma assisted chemical vapor deposition)를 이용하여 증착하였다(도 1c). 이때, 박막의 두께는 100nm가 되도록 일정하게 유지하였으며, 기판에 인가된 바이어스 전압(bias voltage)은 -150 V, 챔버 내부 압력은 1.33 Pa의 조건으로 증착하였다.
- <36> 도 2는 DLC 박막의 증착 후의 표면 조도를 나타낸 것으로 나노 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막의 SEM 표면 이미지를 도시한 것이다. 이 표면은 RMS 조도 13.4nm이고, 스케일 바의 크기는 1 mm이다.
- <37> 실시예 2. 습도 환경에서의 마찰·마모 실험



- <38> DLC 박막 표면의 마찰 및 마모 거동은 습도 조절이 가능하도록 제작된 볼-온-디스크(ball-on-disc) 타입의 마모 시험기를 이용하였다.
- <39> 도 3은 상대습도를 조절할 수 있는 조건에서 행해지는 마찰-테스트 장비에 대한 개략적인 도면이다. 마모 시험기는 다음과 같이, 1. 상대 습도 조절(10~99%)을 위한 가습 장치, 2. 저진공 및 0% 상대 습도 환경을 제공하기 위한 진공 펌프 시스템, 3. 시편을 다양한 속도(15~5000 RPM)로 회전 시킬 수 있도록 제작된 홀더 및 AC 모터 연결부, 4. 상대재료 홀더 부, 5. 마찰력을 측정할 수 있도록 최대 측정 범위가 9.8N의 로드셀 부착 부분으로 구성되어 있다.
- <40> 본 실시예에서는 DLC 박막의 표면과 미끄럼 운동을 하는 상대재료로 직경 6 mm의 스틸 베어링 볼(AISI 52100)을 사용하였으며, 이때 2 N의 수직 하중을 가하여 미끄럼 속도  $11.6 \text{ cm s}^{-1}$ 로 일정하게 고정하고 마모 실험을 수행하였다. 그리고, 측정 범위가 9.8 N의 로드셀(load cell)을 부착하여 마찰력(tangential force)를 측정하였다.
- <41> 모든 실험을 10,000 사이클 동안 수행하였으며, 이때의 미끄럼 거리는 314.2 m 였다.
- <42> 또한, 마모 실험은 상온에서, 마모 시험기에 부착된 습도 조절 장치를 이용하여 상대 습도를 0%, 50%, 90%의 세 가지 조건에서 수행하였다.
- <43> 상기 마모 시험기를 이용한 마모 실험 전후의 표면 형상의 관찰은 Hysitron 사의 Atomic Force Microscopy(AFM)과 FEI 사의 Nano Scanning Electron



Microscopy(Nano-SEM)을 이용하였다.

<44> 스틸 볼의 표면에 형성된 전이층(transfer layer)의 원자 결합 구조 분석과 마모 실험 중에 DLC 표면과 스틸 볼의 접촉면에 형성되는 마모 부스러기의 화학적 조성을 분석하기 위하여 각각 Jobin-Yvon사의 LabRam HR 모델의 MRS(micro-Raman spectroscopy)와 PHI 사의 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 적용하였다.

<45> 여기서 AES 분석 전에, 아르곤(Ar) 이온 빔 스퍼터링을 1분간 행하여 표면의 오염 물질을 제거하였으며, 측정된 스펙트라(spectra)는 산소(oxygen) 피크(peak) 값을 이용하여 표준화하였다.

<46> MRS와 AES를 이용한 결과값은 다음과 같다.

<47> 도 4는 다이아몬드상 카본 박막을, 표면 조도의 변화에 따른 니켈 나노 닷 표면에 증착하기 전과 후의 표면 조도에 대한 그래프를 나타낸 것으로, AFM(Atomic Force Microscopy) 전체 스캔 넓이를  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  측정하였다.

<48> 도면을 참조하면, 평탄한 표면의 DLC 박막의 표면 조도는 RMS(root mean square) 표면 조도로 0.19nm로 원자 수준의 매우 매끈한 것으로 측정되었으며, 이는 실리콘 웨이퍼의 표면 조도와 비슷하다. 또한 니켈 닷 사이즈의 변화와 표면 조도의 변화는 도 1e에 도시된 바와 같이 선형 관계가 있었다. 즉, 니켈 닷 사이즈가 커짐에 따라서, RMS 표면 조도는 DLC 박막이 증착 되기 전에는 3.7nm에서 22.6nm를 나타냈으며, 도 4에서와 같이 DLC 박막이 증착된 후에는 6.58nm에서 28.35nm 범위로 선형적으로 증가하였다.



- <49> 도 5는 다양한 상대 습도 환경 상황(0%, 50%, 90% RH)에서의 세 가지의 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막의 마찰 계수의 변화를 나타낸 그래프이다. 도면 내의 화살표는 안정적인 마찰계수를 나타나기 시작하는 시점을 나타낸 것이다.
- <50> 평탄한 표면 조도(RMS 표면 조도: 0.19nm)를 가지는 DLC 박막의 경우(도 5a), 여러 문헌에서의 결과와 비슷하게 마찰 계수가 상대 습도가 증가함에 따라서 0.05 에서 0.2까지 상승하였다.
- <51> 반대로, 표면 조도가 커짐에 따라서, 마찰 계수는 도 5b (RMS 9.33nm) 와 5c (RMS 13.4nm)와 같이 상대 습도가 변하여도 거의 변화하지 않았다.
- <52> 상대 습도가 0%에서, RMS 표면 조도가 13.4nm인 DLC 박막의 경우, 파상형의 나노 패턴이 스틸 볼이 파상형의 DLC 박막 표면을 미끄러지는 것을 방해하기 때문에 5,000 사이클 미만 구간에서 초기 불안정한 마찰 계수가 나타난 것으로 판단된다(도 5c).
- <53> 하지만, 상대 습도가 50%, 90%로 상승함에 따라서 이런 초기 불안정한 구간이 점차 짧아지거나 사라졌다.
- <54> 도 6은 마찰 거동이 안정화 되는 구간에서의 평균 마찰 계수와 상대 습도 및 표면 조도의 관계를 도시한 그래프이다.
- <55> 상대 습도 0%인 건조한 상태에서는 표면 조도가 0.2nm에서 13.4nm로 증가함에 따라서 마찰 계수도 0.05에서 0.13으로 상승하였다. 이것은 DLC 코팅 표면의 거칠기가 거칠어짐에 따라서 스틸 볼에 가해지는 접촉응력이 증가하여 미끄러짐을 방해하기 때문이다.



<56> 하지만, 상대 습도가 50~90%로 증가하면, 마찰 계수는 표면 조도의 증가와 함께 점차 낮아졌다. 평탄한 표면의 DLC 박막의 마찰 계수가 습도 변화에 따라 크게 증가하는 것에 비하여, 표면 조도 13.4nm의 거친 표면에서는 상대 습도 90%에서의 마찰 계수가 0.09로 상대 습도 0% (건조한 조건), 50%에서보다 약간 낮아졌다. 이 결과는 나노 스케일로 표면 조도를 증가시키면 마찰 계수의 습도 의존성을 최소화할 수 있다는 것을 보여 준다.

<57> 실시예 2. 접촉면에서의 화학 반응 분석

<58> 나노 스케일 과상형 DLC 박막의 표면에 의한 마찰 거동의 습도 의존성을 자세하게 평가하기 위하여, DLC 표면과 스틸 볼과의 접촉 부위에 생성된 마모 부스러기의 화학적 조성 등을 분석하기 위하여 화학적 분석법을 활용하였다.

<59> 도 7은 DLC 박막의 마모흔 주변에 형성된 마모 부스러기를 나타낸 사진이다.

<60> 도 8 내지 도 10은 상기 마모 부스러기를 AES 분석법을 이용하여 0%, 50%, 90%의 습도 조건 별로 철의 함량 분석을 한 것이다. 상기 그래프의 x축은 오거(auger) 전자의 운동 에너지이고 y축은 수율(yield)이다.

<61> 평탄한 DLC 박막의 경우, 도 8에 도시된 바와 같이, 상대 습도의 증가에 따라서 마모 부스러기 내의 Fe 함량이 증가하였다. 이는 습도 환경이 DLC 박막과 스틸 볼과의 미끄럼 운동시 마모를 증가시키고, 또한 마찰 계수를 높였음을 보여준다.

<62> 기존의 발명에 따른 실험에서는, 평탄한 DLC 박막의 마찰 계수의 증가는 마모 부스러기내의 Fe 조성의 량에 밀접한 관련이 있음을 보고 하였는데, Fe를 함유



한 마모 부스러기가 도 8의 마찰 계수와 비슷한 높고 불안정한 마찰 거동의 원인이 라고 설명하였다.

<63> 하지만, 표면 조도가 13.4nm인 나노 스케일 파상형 DLC 박막의 경우, 도 8에 서와 같이 상대 습도 변화에도 Fe 조성의 변화는 나타나지 않았다. 이런 결과는 비 록 Fe intensity가 관찰되었지만, 마모 부스러기의 생성과 관련된 마모 거동은 습 도 환경에 무관하게 필수적으로 변화하는 것은 아니며, 도 6와 같이 나노 스케일의 파상형의 표면에 의한 마찰 계수와 결과와 잘 일치한다.

<64> 하지만, 마모 트랙 주변에서 관찰되는 마모 부스러기 분석으로는 높은 습도 조건에서의 마찰 계수가 작아지는 현상을 직접적으로 설명할 수는 없었다.

<65> 본 발명에서는 마모 실험 후에 스틸 볼 표면의 DLC와 접촉 부위에 형성된 전 이층(transfer layer)의 미세구조를 관찰하였다.

<66> 도 11은 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때의 표면 조도 0.2nm (a)와 13.4nm (b)의 다이아몬드상 카본 박막 표면 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계의 스 틸 볼에 대한 광학 이미지를 나타낸 것이다.

<67> 도면을 참조하면, 스틸 볼 표면의 접촉 부위에 뭉쳐 있는 전이층의 이미지를 보여주고 있다. 평탄한 DLC 표면에 접촉 부분은 더 작아지지만 접촉면 앞 뒤(미끄 럽 방향에 따라서)에 형성된 더 어두운 전이층은 상대습도가 증가할수록 더 길어졌 다. 상대습도 90%에서 접촉면은 더 어두운 전이층으로 거의 덮여있다(도 10a). 하 지만, 표면 조도 13.4nm를 가진 나노 스케일 파상형 DLC 필름에 비하여 전이층의 크기 그리고 모양이, 도 6b에서와 같이 상대습도 변화에 따른 현저한 차이가 나타



나지 않았다.

<68> 실시예 3. 마이크로 라만 테스트

<69> 본 발명에서는 마모 실험 후에 스틸 볼 표면의 DLC와 접촉 부위에 형성된 전이층(transfer layer)의 원자 결합 구조를 광학현미경과 라만 분광법을 이용하여 관찰하였다.

<70> 도 12는 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때, 0.2nm의 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계 스틸 볼의 표면의 전이층(transfer layer)의 화학 성분 분석을 통한 라만 분석 결과 (Raman spectroscopy)를 나타낸 그래프이다.

<71> 상대 습도 90%에서 마모 실험 후에 평탄한 DLC 표면과 표면 조도가 13.4nm인 나노 스케일 파상형 DLC 표면과 볼 표면에 형성된 전이층의 원자 결합 구조를 분석을 위하여 마이크로 라만 분광법을 사용하였다.

<72> 도면을 참조하면 도 11과 같이 평탄한 DLC 필름에서는 Fe 산화물과 흑연상의 물질로 전이층이 구성되어 있음을 알 수 있다. 접촉 영역에서 Fe가 풍부한 마모 부스러기가 증가하고, 이는 마찰 계수를 증가시키는 원인이 되는 Fe 원소의 peak가  $700\text{ cm}^{-1}$  이하에서 상대습도의 증가에 따라 점차적으로 증가하였다.

<73> 또한, D-peak와 G-peak를 가지는 흑연상의 물질은 평탄한 DLC의 경우 상대 습도의 변화에 무관하게 분석되었는데, 이는 화학적 반응에 의해서 습도 환경에서 DLC 상에서 흑연상으로 변화하는 것을 보여준다. 이는 전이층에 축적된 마모 부스



러기의 흑연화는 강하게 마찰과 마모 거동에 영향을 미치고, 그러므로 상대 습도에 따라서 마찰 계수를 증가하는 것으로 판단된다.

<74> 스틸 볼과 DLC 표면 사이에서 미끄럼 속도가 높을 경우, 화학적 반응이 접촉면에서의 마찰 거동에 의한 높은 온도와 주변 습도에 의한 물 분자에 의한 영향으로 습도가 증가함에 따라서 가속되는 것으로 판단된다. 또한 Fe 산화물( $Fe_2O_3$  또는  $Fe_3O_4$ 와 비슷한) 부스러기(debris)는 습도 환경에서 접촉 면과 wear track 근처에 쉽게 덩어리로 만들고, 이는 보다 큰 사이즈의 마모 부스러기를 생성하게 되며, 이와 함께 DLC 표면과 스틸 볼 사이 마찰 계수 증가시키는 경향이 있는 것으로 판단된다.

<75> 도 13는 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때, 13.4nm의 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계 스틸 볼의 표면의 전이층(transfer layer)의 화학 성분 분석을 통한 라만 분석 결과 (Raman spectroscopy)를 나타낸 그래프이다. 본 그래프는 나노 스케일 과상형 DLC 박막과 접촉하는 스틸 볼의 표면에 형성된 전이층의 화학 원소를 마이크로 라만 방법 이용하여 분석하였다.

<76> 도면에 도시된 바와 같이,  $700cm^{-1}$  이하에서의 Fe 산화물 피크와 카본의 흑연상이 0%와 50%의 습도 환경에서는 관찰 되었다. 하지만 상대습도 90%에서는 DLC 상과 유사한 모양을 나타내었는데, 이는 전이층이 흑연화하지 않았음을 알려준다. 이와 함께, Fe 산화물과 관련된 피크가 이 조건에서는 나타나지 않았다.





<77>            그러므로, Fe 산화물에 의해서 강화되는 DLC 상이 흑연으로 변화하는 화학 반응의 억제도가 도 6에서 나타낸 것과 같이 나노 스케일 파상형 표면에서는 마찰 거동의 습도 의존성을 감소시키는 원인이 되는 것으로 판단된다.

<78>            따라서 본 발명에서는 나노 스케일 파상형 DLC 박막이 스틸 볼과 DLC 박막 사이의 마찰-화학적(tribo-chemical) 반응을 억제함으로써 마찰 거동의 습도 의존성이 감소되는 것이다. 이때, 나노 스케일 파상형 DLC 박막에서의 마찰의 습도 의존성은 관찰되지 않았으나, 평탄한 표면의 DLC 박막의 마찰 계수는 실험 환경의 상대 습도와 함께 증가하였다. 나노 스케일 파상형 DLC 박막의 마모 입자의 Fe-농도는 상대 습도와 일정한 관계가 없었다. 게다가, 나노 스케일 파상형 DLC 박막과의 미끄럼 운동시에 다량의 Fe를 함유한 마모 부스러기는 계속적으로 접촉면으로부터 제거되는 것으로 보인다. 그래서, 볼 표면의 wear scar의 전이층의 흑연화는 관찰되지 않았는데, 이는 평탄한 표면의 DLC 박막과의 미끄럼 운동에서 전이층이 흑연화된 것과 상반된다.

<79>            본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.



## 【특허청구범위】

### 【청구항 1】

기판 상의 나노 닷(nano dot) 패턴 위에 형성되며 RMS 표면 조도가 5nm 내지 50nm인 나노 스케일의 파상형 표면 조도를 갖는 것을 특징으로 하는 다이아몬드상 카본 박막.

### 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 나노 닷 패턴은 금속으로 형성되는 것을 특징으로 하는 다이아몬드상 카본 박막.

### 【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 나노 닷 패턴은 니켈, 코발트, 크롬, 철, 아연, 구리, 금, 은, 몰리브덴, 팔라듐, 백금으로 이루어진 군에서 선택된 금속인 것을 특징으로 하는 다이아몬드상 카본 박막.

### 【청구항 4】

제2항에 있어서,

상기 나노 닷 패턴의 직경은 20nm ~ 800nm인 것을 특징으로 하는 다이아몬드상 카본 박막.



【도면의 간단한 설명】

- <80> 도 1은 나노 스케일 표면 조도를 갖는 DLC 박막의 제조방법을 나타낸 모식도.
- <81> 도 2는 DLC 박막의 증착 후의 표면 조도를 나타낸 것으로 나노 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막의 SEM 표면 이미지 사진.
- <82> 도 3은 상대습도를 조절할 수 있는 조건에서 행해지는 마찰-테스트 장비에 대한 개략도.
- <83> 도 4는 다이아몬드상 카본 박막을, 표면 조도의 변화에 따른 니켈 나노 닷 표면에 증착하기 전과 후의 표면 조도에 대한 그래프.
- <84> 도 5는 다양한 상대 습도 환경 상황(0%, 50%, 90% RH)에서의 세 가지의 표면 조도를 갖는 다이아몬드상 카본 박막의 마찰 계수의 변화를 나타낸 그래프.
- <85> 도 6은 마찰 거동이 안정화되는 구간에서의 평균 마찰 계수와 상대 습도 및 표면 조도의 관계를 도시한 그래프.
- <86> 도 7은 DLC 박막의 마모흔 주변에 형성된 마모 부스러기를 나타낸 사진.
- <87> 도 8 내지 도 10은 상기 마모 부스러기를 AES 분석법을 이용하여 0%, 50%, 90%의 습도 조건 별로 철의 함량 분석을 한 결과 그래프.
- <88> 도 11은 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때의 표면 조도 0.2nm (a)와 13.4nm (b)의 다이아몬드상 카본 박막 표면 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계의 스틸 볼에 대한 광학 이미지.
- <89> 도 12는 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때, 0.2nm의 표면 조도를 갖는 다



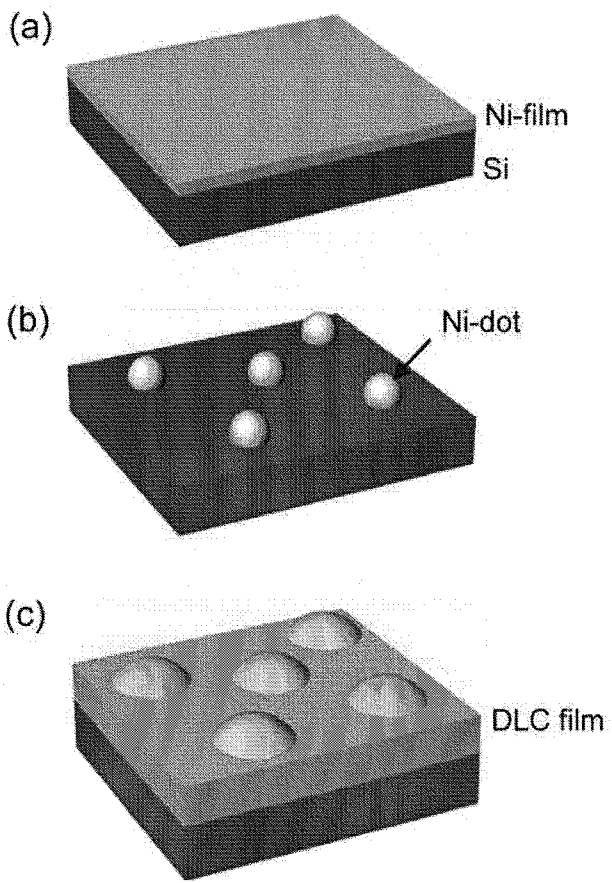
이아몬드상 카본 박막 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계 스틸 볼의 표면의 전이층(transfer layer)의 화학 성분 분석을 통한 라만 분석 결과 (Raman spectroscopy)를 나타낸 그래프.

<90> 도 13은 상대습도가 0, 50, 90%로 변화할 때, 13.4nm의 표면 조도를 갖는 다 이아몬드상 카본 박막 위에서 마찰 실험한 후의 마찰계 스틸 볼의 표면의 전이층(transfer layer)의 화학 성분 분석을 통한 라만 분석 결과 (Raman spectroscopy)를 나타낸 그래프.

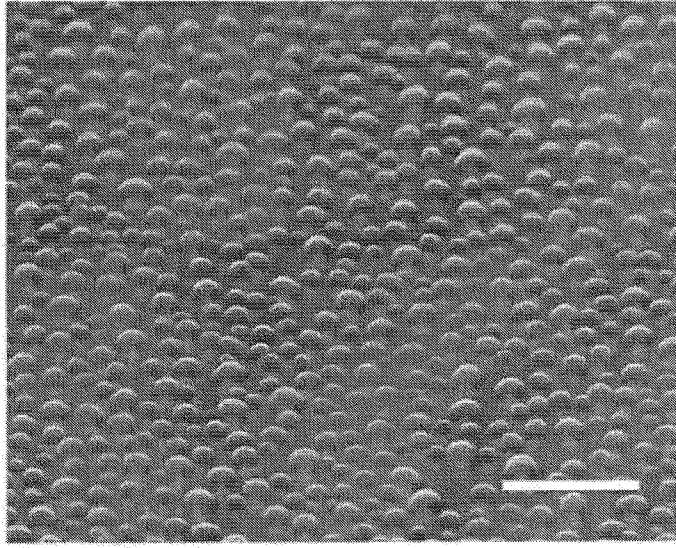


【도면】

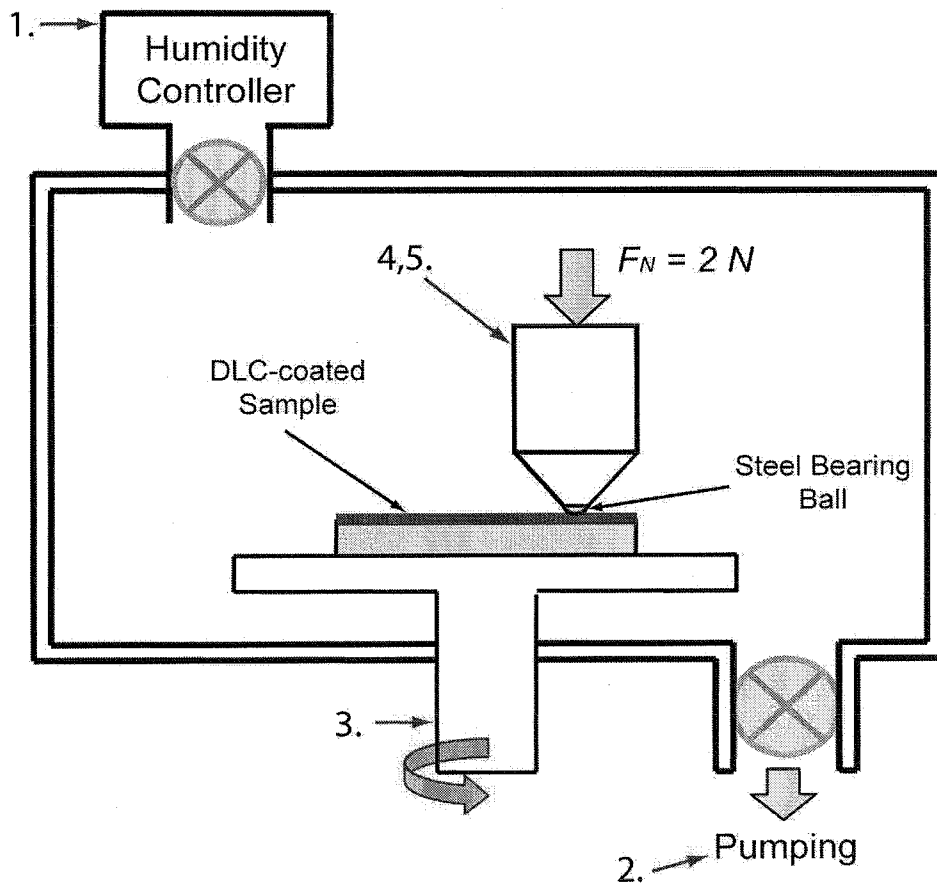
【도 1】



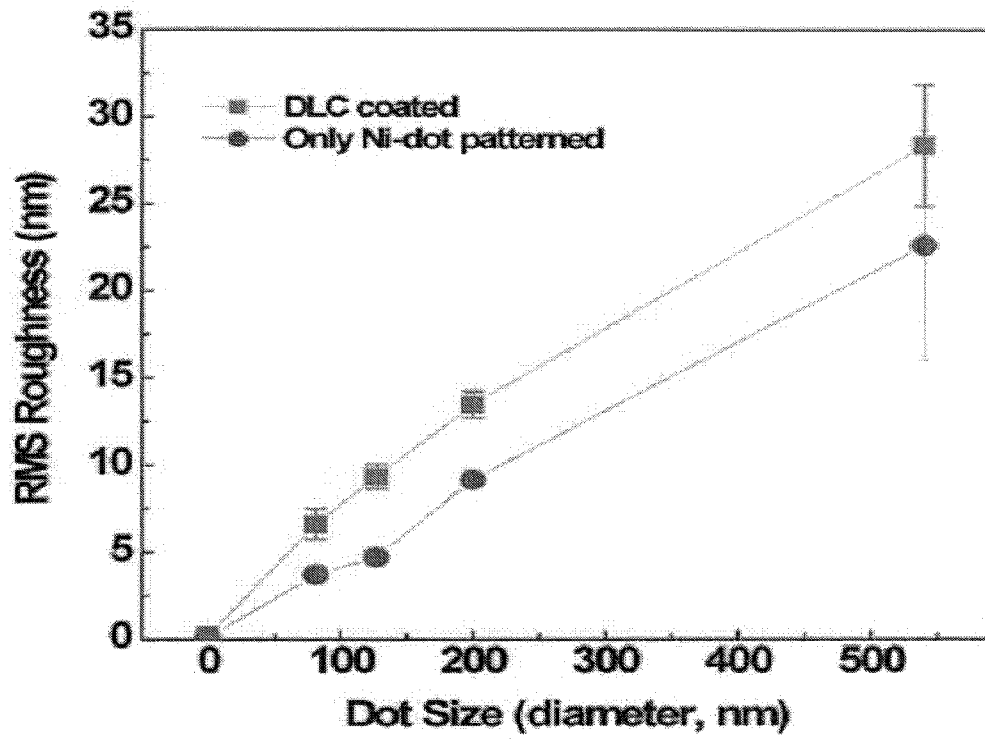
【図 2】



【도 3】

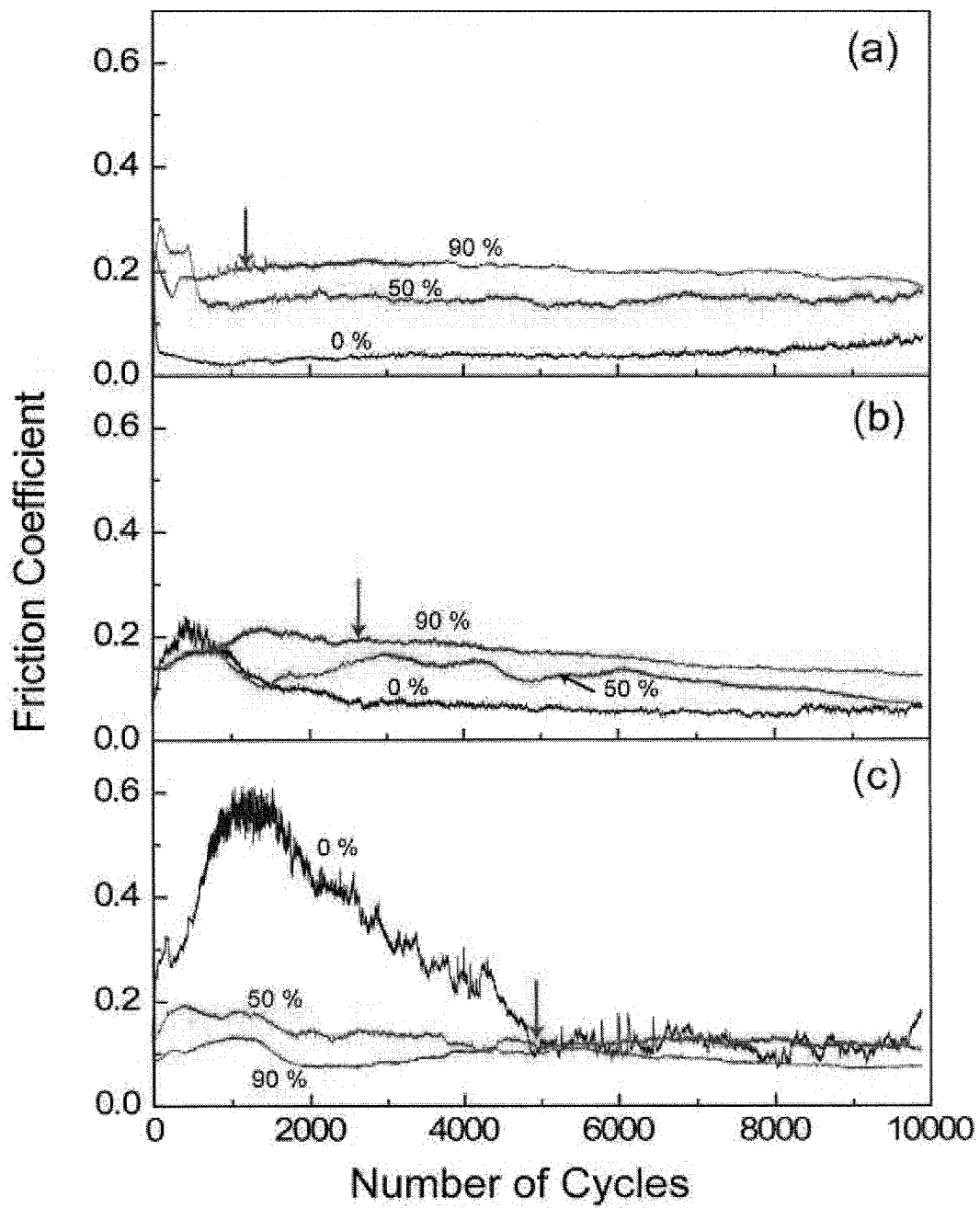


【도 4】

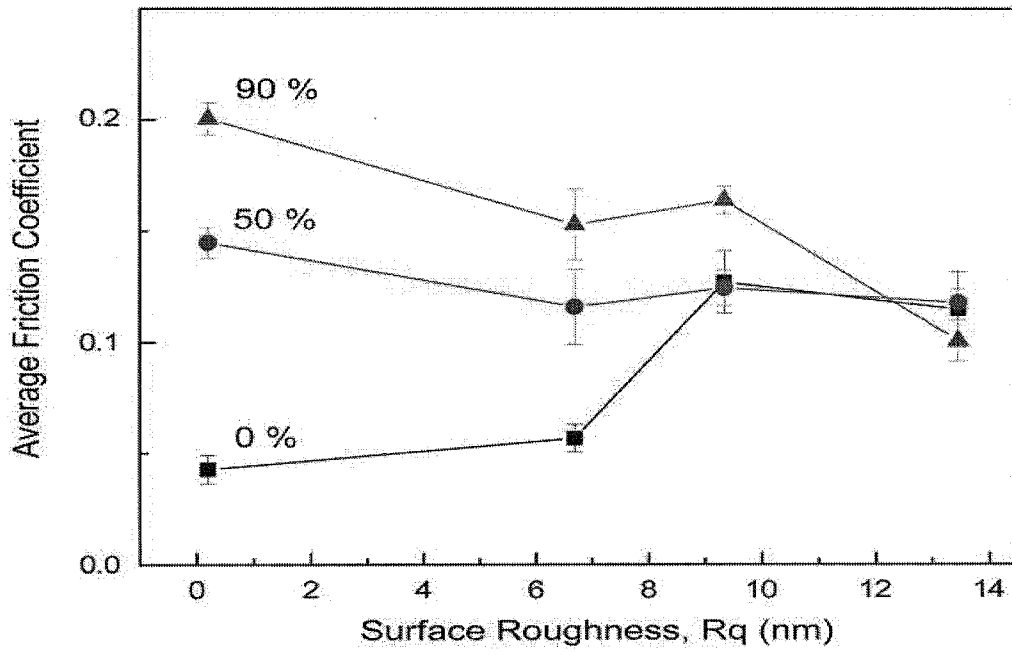




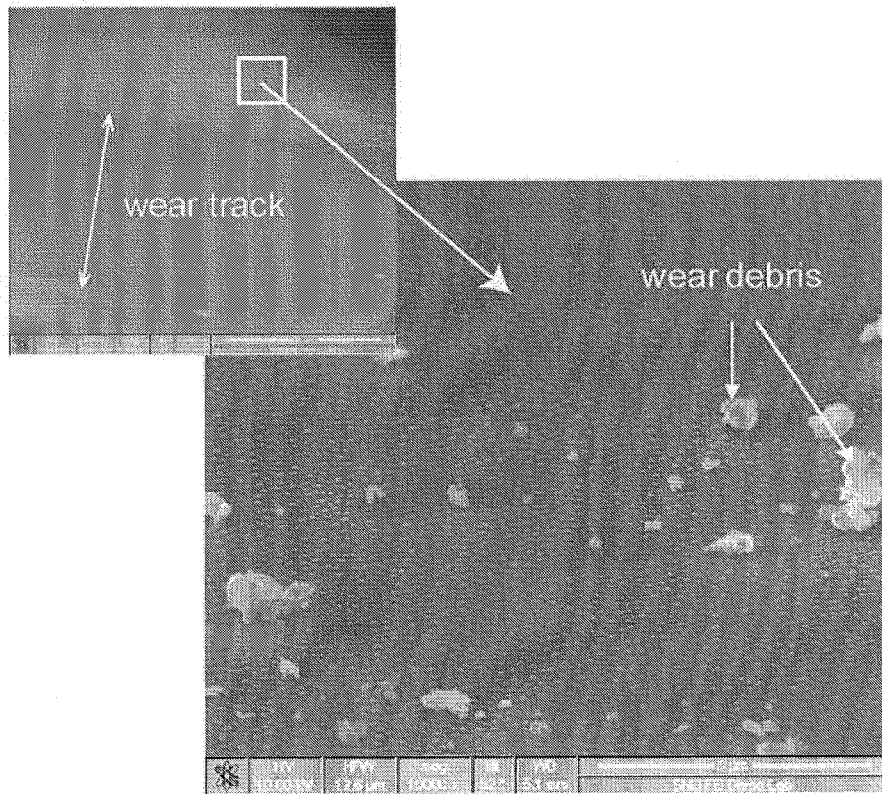
【도 5】



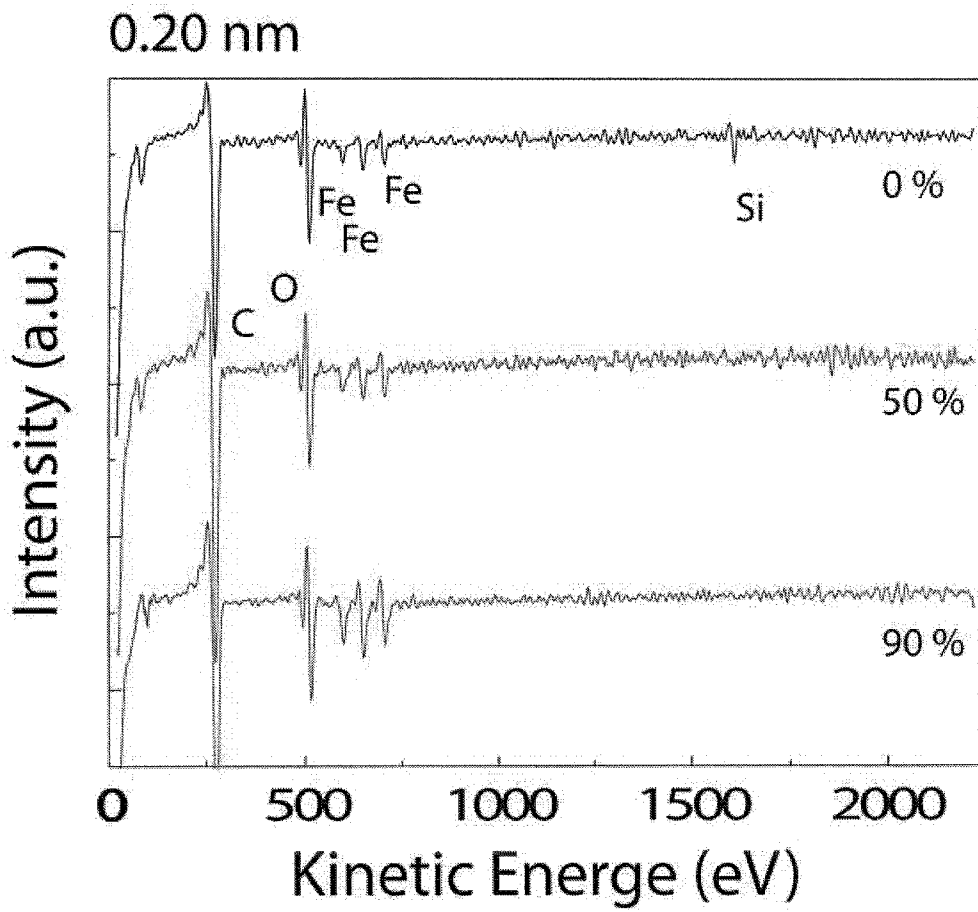
【도 6】



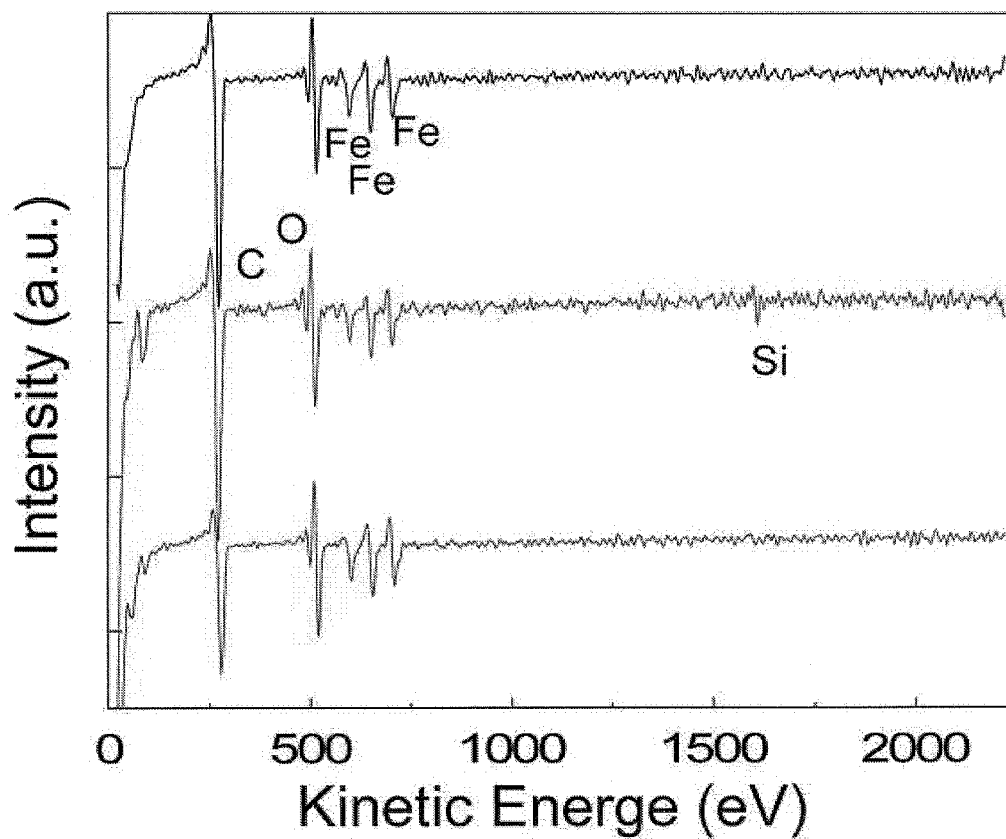
【도 7】



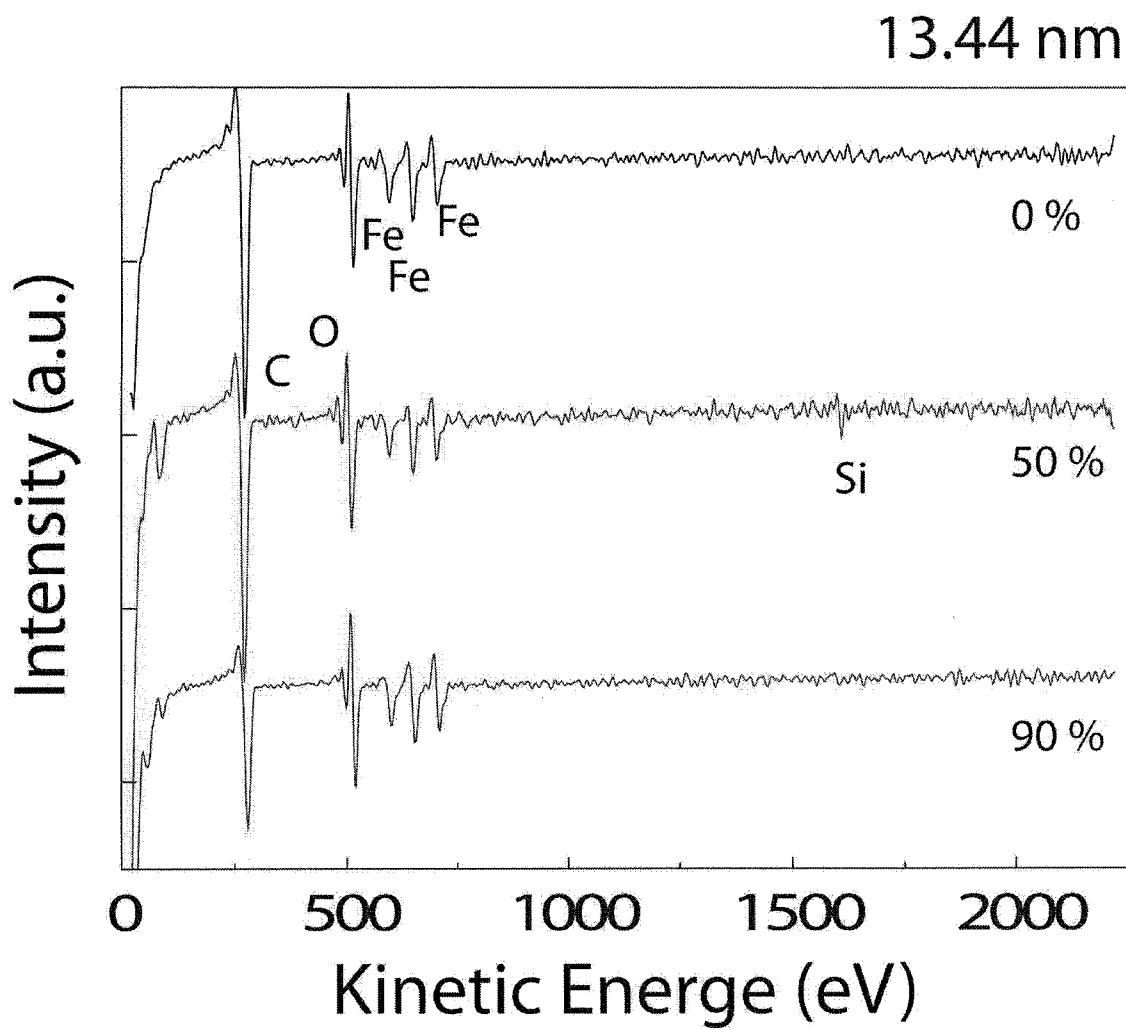
【도 8】



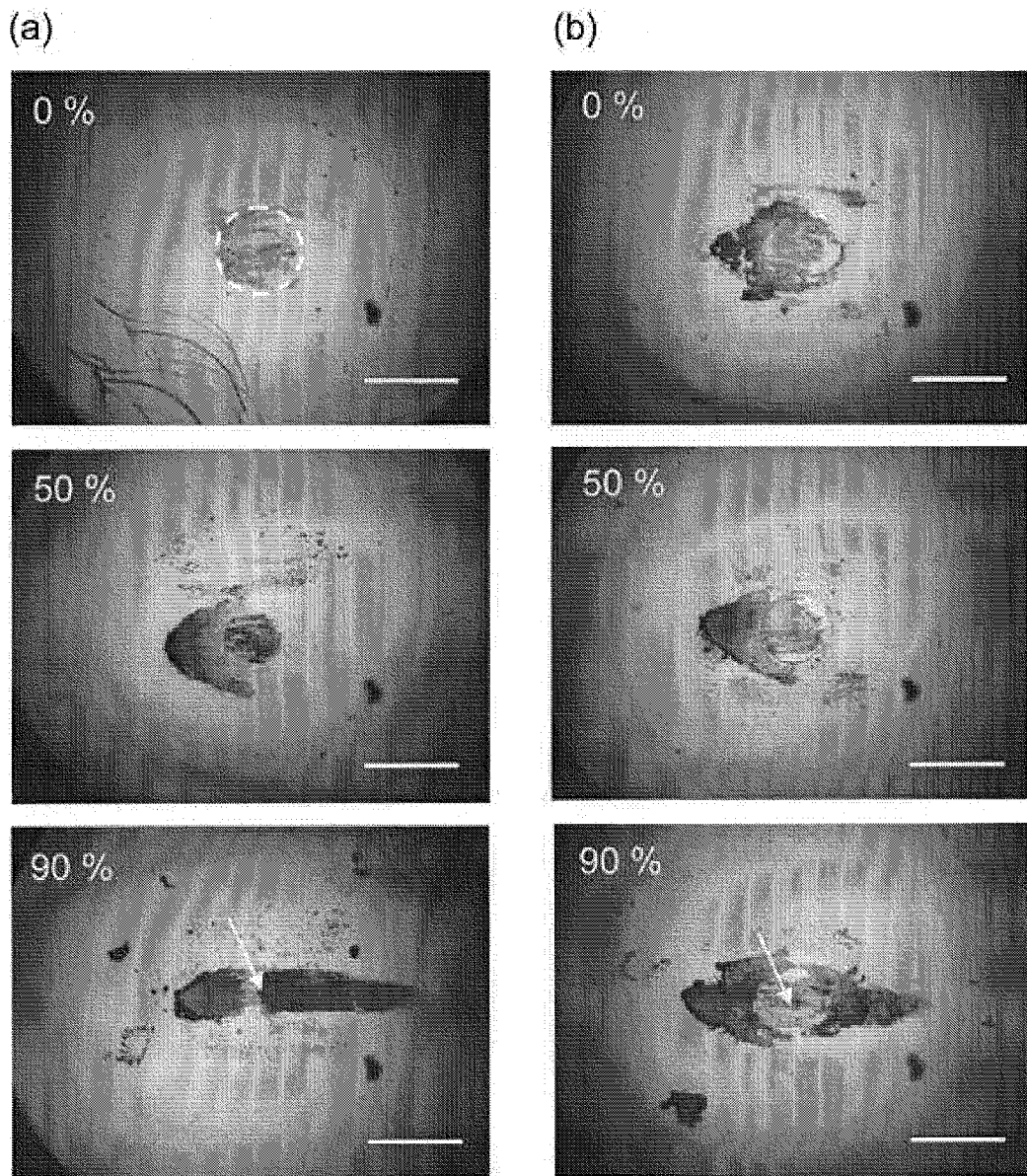
【도 9】



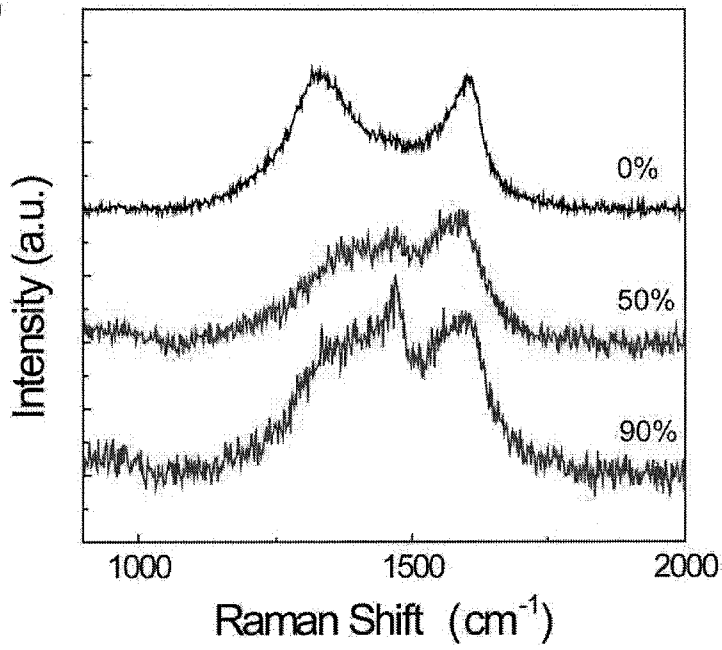
【도 10】



【図 11】



【도 12】



【도 13】

