실리콘이 첨가된 다이아몬드상 카본 필름의 트라이볼로지적 특성에 미치는 환경변화의 영향

양승호 , 공호성 , 이광렬*, 박세준*, 김대은**
한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센타
*한국과학기술연구원 박막기술연구센터
**연세대학교 기계공학과

Effect of environment on the tribological behavior of Si-incorporated diamond-like carbon films

Seung Ho Yang, Hosung Kong, Kwang-Ryeol Lee*, Sejun Park*, Dae Eun Kim**
Tribology Research Center, KIST
**Thin Film Technology Research Center, KIST*
***Department of Mechanical Engineering, Yonsei University*

Abstract - An experimental study was performed to discover the effect of environment on the tribological behavior of Si-incorporated diamond-like carbon(Si-DLC) film slid on a steel ball. The films were deposited on Si(100) wafers from radio-frequency glow discharge of mixtures of benzene and dilute silane gases. Experiments using a ball-on-disk test-rig was performed under vacuum, dry air and ambient air conditions. It was observed that coefficient of friction was decreased as the environmental condition changes from vacuum, to dry air. It was also observed that the coefficient of friction decreased with increasing silicon concentration in the film. Chemical analyses of debris suggested that the low and stable friction coefficient is closely related to the silicon rich oxide debris and the rolling action.

Key Words : silicon, diamond-like carbon film, sliding testing, plasma assisted chemical vapor deposition, wear particle agglomeration, environment.

1. 서론

다이아몬드상 카본(DLC) 필름은 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성 그리고 화학적 안정성등 매우 우수한 특성을 갖고 있는 박막재료이다[1]. 또한 DLC 필름은 매끈한 표면, 낮은 마찰계수를 보이므로 고체윤활 박막으로의 적용을 위한 연구가 활발히 진행 중이다[2]. 이러한 응용의 예로는 HDD(hard disk drive)나 VCR head drum의 보호막, 혹은 우주 항공용 bearing 재료 코팅을 들 수 있다[3].

일반적으로 DLC필름의 마찰계수는 0.1 - 0.2 정도의 값을 보이는데 이는 윤활유 사용시의 경계윤활 조건에 해당하는 마찰계수의 수준이라 하겠다[4]. 그러나 허블망

원경과 같이 검출장치의 신호 대 잡음비 (signal to noise ratio)을 높이기 위하여 극저온의 환경에서 작동되는 기계장치의 경우 미약한 마찰열에 의한 온도상승도 기계장치의 기능에 큰 영향을 주게된다. 이러한 제한요소를 극복하기 위하여 DLC필름에 금속등의 제3의 원소를 투여하여 마찰 특성을 개선하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히, Si를 DLC 필름에 첨가시킨 경우 그 마찰계수가 크게 저감되었다는 보고가 최근 발표되고 있다[5,6]. 그러나 이 경우 DLC 필름에 첨가되는 Si의 량을 1 at%이하에서 제어하기란 사실상 어려웠으며 따라서 대부분의 발표된 연구들에서는 Si을 수 at%에서 수십 at% 첨가하여 그 특성의 변화를 고찰한 것이 대부분이다.

또한 아직까지 그 Tribology적 특성에 미치는 환경 변화에 대한 영향은 체계적으로 발표된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 Si이 첨가된 DLC 필름의 마찰특성에 미치는 환경변화의 영향에 대하여 실험과 분석을 통하여 고찰하였으며 diluted silane가스를 사용하여 DLC 필름내의 Si함유량을 1 at%이내까지 조절하였고, 환경의 변화가 마찰 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 Si-DLC 디스크 시편의 표면의 일방향 마찰 시 나타나는 마찰계수를 측정하였다. 실험은 ball-on-disk조건, 상온에서 실시하였고, 실험 환경은 ambient air, dry air, vacuum의 3가지 조건에서 실시하였다.

사용된 실험용 볼은 Petrotest Instruments사의 강구(AISI 52100, 0.5 inch diameter)를 사용하였다.

Silicon이 함유된 DLC필름은 13.56 MHz를 사용하는 r.f. PACVD장치를 사용하여 600 μm두께의 (100)면을 갖는 p타입 Si wafer시편 위에 합성되었다. 준비된 Si wafer들은 일반적인 세척 공정을 거친 후, Ar 플라즈마를 사용하여 3.5 mTorr의 압력과 bias전압 -400V에서 cleaning하였다. 필름합성에 사용된 합성가스로는 벤젠(C_6H_6)과 수소로 희석된 silane을 사용하였으며 이들의 혼합 가스를 이용하여 1μm 두께의 Si-DLC필름을 합성하였다. Table 1에 Si-DLC 박막의 합성 조건을 나타내었다.

Fig. 2에는 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다. 본 실험장치는 인위적으로 진실험을 실시할 수 있게 제작되었으며 부하변동 시 일정한 회전속도를 얻기 위하여 공 및 분위기 조절이 가능한 chamber에서 실험을 실시할 수 있게 제작되었으며 부하변동 시 일정한 회전속도를 얻기 위하여

Table 1. Deposition conditions of Si-DLC thin film

Method	r.f. PACVD
Processing gas	C_6H_6+diluted SiH_4
Deposition pressure	1.33 Pa
Bias voltage	-400Vb
Diluted silane fraction	0 - 90 %
Substrate	p-type (100) Si wafer

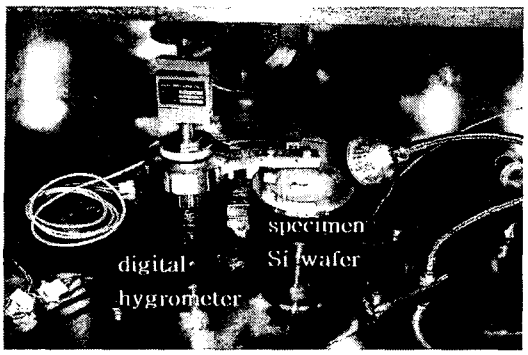

Fig. 1. Close-up view of experimental setup.

servo motor를 채용하였고 볼의 편심 발생 및 이에 따른 구름저항의 변화를 없애기 위하여 회전 관성 모멘트가 큰 상부시편 홀더를 사용하였다[7].

본 실험에서는 추에 의한 하중 부과 방식을 사용하였으며 윤활유를 완전히 제거한 조건에서 사용하였다.

마찰계수는 로드셀(최대하중 9.8 N)을 사용하여 측정하였다. 이때, 측정된 접선력(F_t)을 수직력(F_n)으로 나눈 값을 마찰계수로 사용하였다.

$$\text{마찰계수} = \frac{\text{접선력}}{\text{수직력}} = \frac{F_t}{F_n}$$

실험환경은 대기(ambient air), 건조공기(dry air) 및 진공(vacuum)조건에서 각각 실행하였으며 이때, 상대습도는 digital hygrometer (polymer thin film type)를 사용하여 측정하였다. 상세한 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Test conditions

Test Conditions	Specimen	
	Ball	Si Wafer
Roughness, Ra (nm)	10	< 1
Coating thickness (nm)	-	1000
Speed (mm/sec)	100	
Incorporated Si (at%)	0, 0.5, 2, 9.5	
Normal force (N)	0.9	
Lubrication	Dry	
Environments	Ambient air, Dry air, Vacuum (6×10^{-5} Torr)	
Temperature	Room temperature	

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 대기 중에서의 마찰거동

실험환경을 조절하지 않은 대기 중에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 대기중에서 DLC필름에 함유된 Si의 분율 증가는 마찰계수를 저감시키고 안정화시키는 효과를 나타내었다.

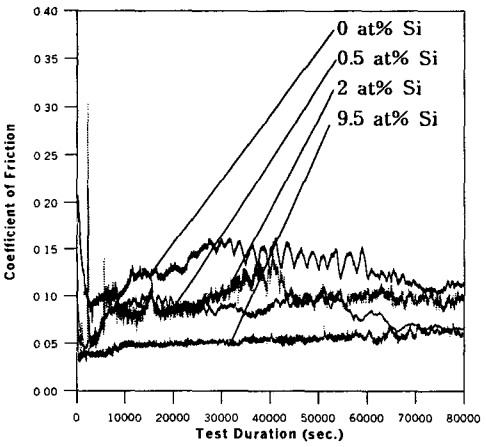

Fig. 2. Friction behavior in ambient air.

3-2. 건조공기조건에서의 마찰거동

건조공기조건에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 건조공기조건에서는 0 at%, 0.5 at% 및 2 at%의 Si이 첨가된 조건에서 대체로 0.08이하의 낮고 안정한 마찰계수를 나타내었으며, 그 값은 Si첨가량에 관계없이 동일하였다. 9.5 at%의 Si이 첨가된 Si-DLC필름의 경우 0.05이하의 낮은 마찰계수를 나타냄을 알 수 있었다.

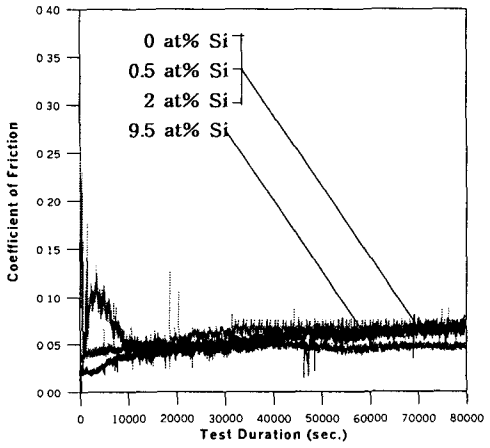

Fig. 3. Friction behavior in dry air.

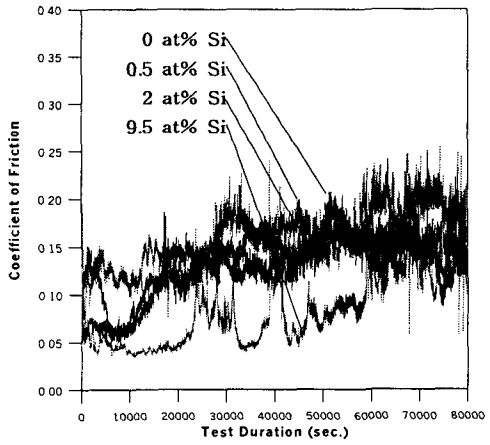

Fig. 4. Friction behavior in vacuum.

3-3. 진공조건에서의 마찰거동

진공(6×10^{-5} Torr)중에서의 마찰 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 진공 중에서 마찰 실험한 경우 대기조건이나 건조공기조건보다 마찰계수가 높고 불규칙한 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

3-4. 고찰

각각의 조건에 대한 마찰, 마모, 접촉부 표면 형상, 접촉 표면의 화학특성 분석을 통하여 Si-DLC필름의 마찰 특성에 미치는 환경변화의 영향을 고찰하였다.

먼저, 각각의 조건에 대한 마찰계수를 종합하여 Fig. 5 에 나타내었다. 이로부터 마찰계수는 건조공기, 대기, 진공조건의 순서로 나타남을 알 수 있었고 대부분의 경우 DLC필름에 첨가된 Si량을 증가시킬수록 마찰계수는 낮고 안정한 값을 나타냄을 알 수 있었다.

마모특성을 고찰하기 위하여 각각의 조건에 대한 볼과 Si-DLC 필름 코팅된 Si wafer의 linear wear intensity를 Fig. 6 과

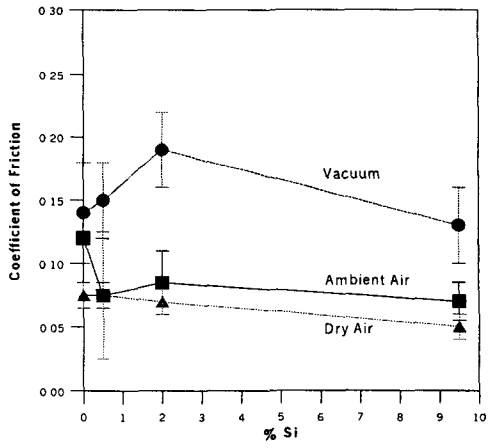

Fig. 5. Coefficient of friction in vacuum, ambient air and dry air.

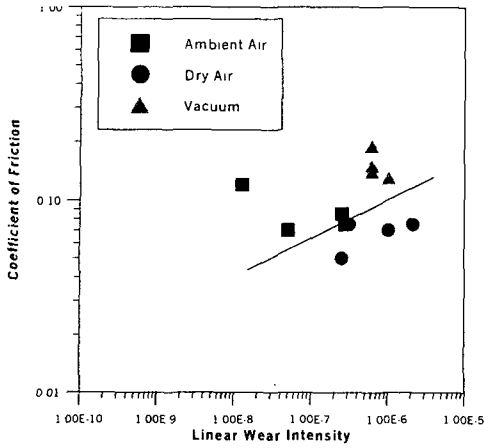

Fig. 6. Coefficient of friction vs. linear wear intensity (ball).

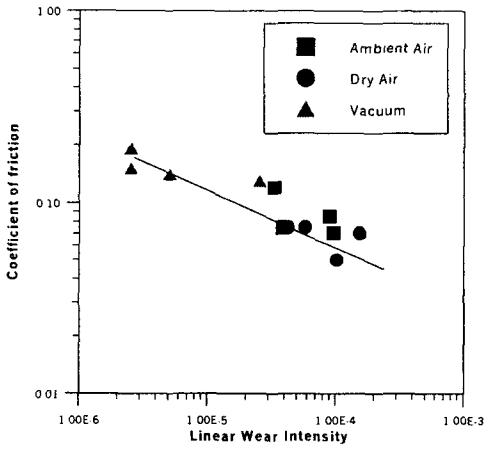

Fig. 7. Coefficient of friction vs. linear wear intensity (track).

Fig. 7에 나타내었다. 이때, linear wear intensity는 마모깊이(높이)를 상대운동거리로 나눈 값을 사용하였다. 시편 ball의 경우 마찰계수가 증가하면 마모량도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 Si-DLC의 경우 마찰계수가 증가하면 마모량은 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

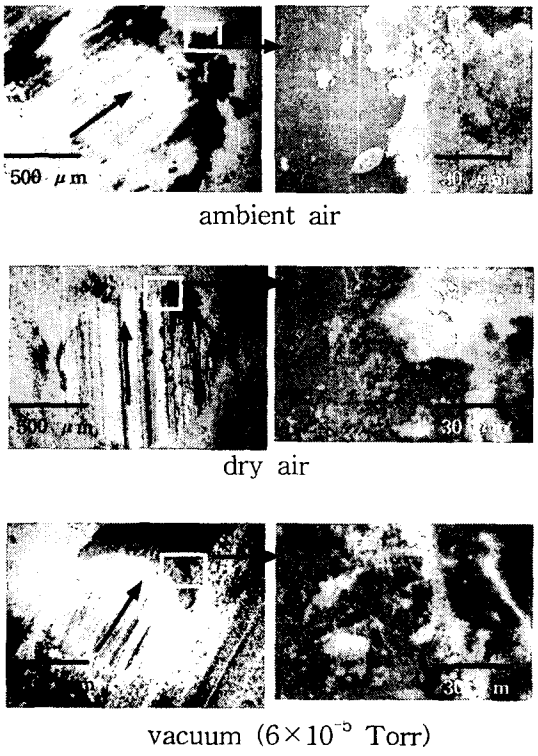

Fig. 8. Tested ball surfaces (arrow: sliding direction).

2 at%의 Si이 참가된 DLC필름을 마찰실험한 후의 볼과 Si-DLC 필름 코팅된 Si wafer의 접촉부 표면 형상을 Fig. 8 과 Fig. 9에 각각 나타내었다. 볼 접촉 표면의 경우 대기 조건에서 마모입자가 접촉부 선단에 뭉쳐져서 prow를 형성한 것을 알 수 있었으며 건조공기조건에서는 prow의 형성이 두드러지지 않음을 알 수 있었다. 또한 진공조건의 경우 예상과는 달리 prow가 발달한 것을 알 수 있었는데 이를 확대해본 결과 수많은 섬유상의 roll들이 엉킨 후 소성변형 되어 prow를 형성한 것을 알 수 있었다. Si-DLC 필름 코팅된 Si wafer의 접촉부 표면의 경우 건조공기조건에서 마찰

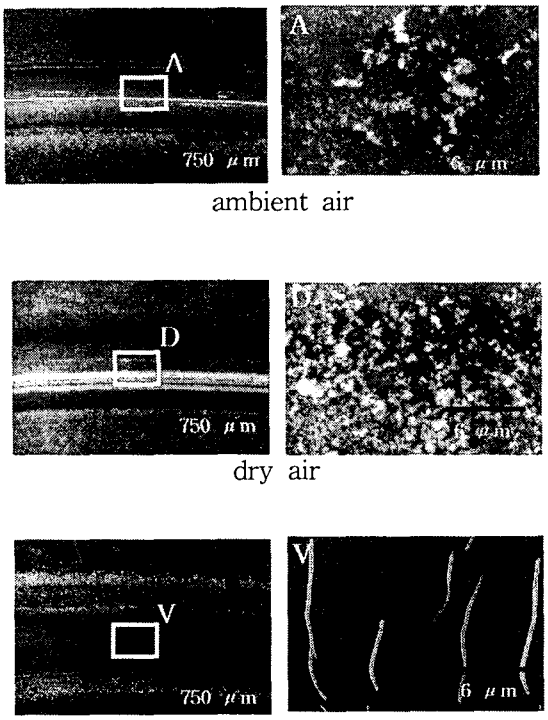

Fig. 9. Tested Si-DLC track surfaces.

트랙중심부의 마모입자가 대기조건의 경우보다 많았고 진공실험조건에서는 이것이 나타나지 않았다. 이를 1만배로 확대한 결과 건조공기조건의 경우 트랙 중심부의 마모입자는 직경 1μm이하의 것들이 대부분이었으며 마모입자의 엉김은 찾아볼 수 없었고 마모입자 각각의 모서리가 각진 것을 보아 산화물인 것을 유추할 수 있었다. 따라서 이들의 구름운동이 시편볼과 Si-DLC 접촉면에서의 마찰계수를 낮추었을 것이라고 사료된다. 대기조건 실험시편의 경우 마모입자가 마모트랙 중심부에는 수가 많지 않았으며 또한 입자 엉김이 일어났음을 알 수 있었다. 따라서, 이들의 구름은 건조공기 조건보다 어렵게되며 따라서 마찰계수는 건조공기 조건보다 증가하게 되며 그 안정성(stability)도 감소되게 된다. 진공중 실험시편의 경우 진공중에서만 나타나는 roll모양의 마모입자가 나타났다. 이는 Si-DLC표면을 시편볼에 의하여 마찰시킬 때 Si-DLC표면이 밀리면서 형성된 입자가 말려서 형성된 것으로 이러한 입자를 형성하기 위하여 필요한 에너지 외에 마찰 시 이를 소성변형 시키기 위하여 에너지가 필요하므로 대체로 마찰계수가 높게된다고 사료된다[8].

이러한 이유로 접촉면에 게재된 debris는 마찰계수에 직접적 영향을 미치게되므로 이들이 어떤 조성을 가지는지 알아보는 것

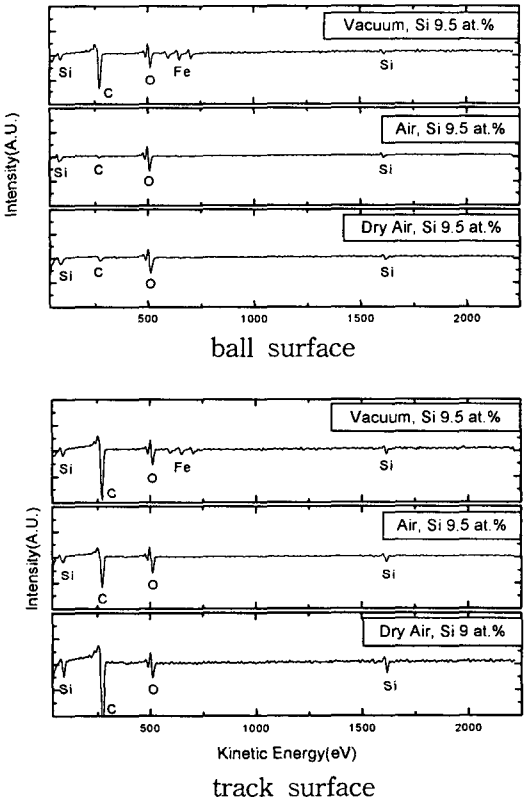

Fig. 10. Auger spectra of the ball and track surfaces.

이 중요하다. Fig. 10 에 9.5 at% Si이 함유된 DLC필름과 강구의 마찰면에 대한 Auger Electron Analysis결과를 나타내었다. 이때, 산화물의 중요성으로부터 산소 peak intensity를 1로 normalize하여 각각의 원소의 intensity를 나타내었다. 실험조건을 진공, 대기, 건조공기의 순서로 바꿈에 따라 볼과 Si-DLC접촉 표면에서 Fe 량은 감소되어 나타나지 않게 됨을 알 수 있었으며, 반대로 Si는 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Fig 의 Si-DLC 마모 트랙에서 중심부에 나타난 마모입자의 주요 조성은 Si계 산화물임을 알 수 있었다.

4. 결론

이상과 같은 실험에 의하여 다음의 결론을 도출하였다.

(1) 실험환경의 변화는 Si-DLC필름과 강구의 마찰특성에 큰 영향을 미친다.

(2) 이러한 마찰특성의 변화는 Si계 산화물의 형성과 밀접한 관계가 있다.

(3) 건조공기 조건에서 마찰계수가 가장 낮은 이유는 습기의 부재로 마모입자들의 엉김이 일어나지 않아 시편 ball 선단에 prow를 형성하는 대신 마찰면에 게재하여 구름운동을 통한 마찰 저감 효과를 나타내었기 때문이다.

참고문헌

1. J. Robertson, "Properties of diamond-like carbon", Surface and Coatings Technology, Vol. 50, pp. 185-203, 1992.
2. A. Erdemire, M. Switala, R. Wei and O. Wilbur, "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. 17-23, 1991c.
3. E. W. Roberts, "Thin Solid Lubricant Films in Space", Tribology International, Vol. 23, No. 2, pp. 95-104, 1990.
4. J. Franks, K. Enke and A. Richardt, "Diamond-like carbon-properties and applications", Metals and materials, Nov. pp. 695-700, 1990.
5. K. Oguri and T. Arai, "Low friction coatings of diamond-like carbon with silicon prepared by plasma assisted chemical vapor deposition", J. Mater. Res., Vol. 5, No. 11, pp. 259-268, 1991.
6. K. Oguri and T. Arai, "Tribological properties and characterization of diamond -like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition", Surface and Coatings Technology, Vol. 47, pp. 710-721, 1991.
7. 공호성, 윤의성, 권오관 외, "진공 및 특수 환경 분위기에서 사용하기 위한 마찰 및 마모 시험 장치", 대한민국특허, 출원번호 제 94-10027호, 1994.
8. K. Y. Eun, K-R. Lee, E-S. Yoon and H. Kong, "Effect of wear debris on the tribological behavior of diamond-like carbon films", Surface and Coatings Technology, Vol. 86-87, pp. 569-574, 1996.