

# DLC 코팅 마모면에 대한 원자력 현미경을 이용한 고찰

조경만\*, 안효석\*, S.A.Chizhik\*\*

\*한국과학기술연구원 트라이볼로지연구소

\*\*Surface Micromechanics Lab., Metal Polymer Research Institute

## An investigation of worn DLC coatings using atomic force microscopy

Kyong Man Cho\*, Hyo-Sok Ahn\* and S.A.Chizhik\*\*

\*Tribology Research Center, KIST

\*\* Surface Micromechanics Lab., Metal Polymer Research Institute

**Abstract** - Tribofilms formed on worn surface protect the DLC coating surface and decrease the friction coefficient. However it is very difficult to evaluate their micromechanical properties due to their small thickness, inhomogeneity and discontinuity. The phase contrast images in tapping mode atomic force microscopy allow an estimation of inhomogeneity in micromechanical properties of the sample surface. The purpose of this investigation is to demonstrate how the phase contrast images contribute to the characterization of thin tribofilms.

**Key words** - atomic force microscopy, phase contrast image, tribofilm, DLC coating.

### 1. 서론

원자력 현미경(atomic force microscopy, AFM)은 마이크로 또는 나노 수준으로 물질의 표면 특성을 연구하는데 사용되어지고 있다.<sup>1)2)</sup> 시편을 주사하는 방법에 따라 접촉, 비접촉 방식과 그 중간 형태인 tapping mode 원자력 현미경이 있다. 이 중에서 탐침과 시편간의 응착(adhesion)과 습기에 의한 모세관 효과 없이 매우 작은 힘을 정확히 측정하기 위해서는 진동하는 외팔보 탐침이 장착된 tapping mode 원자력 현미경(TMAFM)을 사용해야 한다. Tapping mode 원자력 현미경에 장착된 외팔보 탐침의 강성도(10~100N/m)는 매우 높지만 진동 주파수가 보통 100KHz 이상이므로 주사 속도가 1 $\mu$ m/s인 경우 탐

침과 시편이 접촉하는 시간이 1 $\mu$ s보다 짧아서 시편의 변형을 가져오지 않고 진동의 중요한 변수인 진폭, 주파수 그리고 위상의 변화만을 가져온다.

탐침으로 시편을 주사하는 동안 측정된 위상 변화가 위상차영상(phase contrast image)으로 나타난다. 위상의 변화는 탐침과 시편사이의 작용하는 힘에 매우 민감하기 때문에 위상차영상으로 시편의 미소기계적 성질에 대한 정보를 얻을 수 있다. 최근에는 위상차영상이 물질 구조의 이질성을 측정하는데 매우 효과적이라는 많은 연구 보고가 있는데<sup>3)4)5)</sup>, 탐침이 강성도가 낮은 부분에서 상대적으로 높은 부분으로 이동할 때 탐침과 시편 사이의 반발력이 강해지고 감쇄 효과가 작아져

위상의 변화가 증가한다고 보고 되고 있다.

Diamond-like-carbon(DLC) 코팅은 산, 알칼리와 반응하지 않는 화학적 특성과 낮은 마찰계수, 마모에 대한 좋은 특성을 가지고 있어 기어, 베어링, 정보저장 장치의 보호막 등 여러 분야에 적용되고 있다. 지금까지 DLC 코팅에 관한 많은 연구 보고가 있다. 미끄럼 접촉 시 DLC 코팅의 표면에는 얇은 트리보필름(tribofilm)이 형성되며 이 트리보필름은 탄성계수와 경도가 낮고 마찰, 마모에 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있다.<sup>6)7)8)</sup> DLC 코팅의 마모 현상과 트리보필름의 특성은 원자력 현미경을 이용하여 얻은 위상차영상과 마이크로 라만(micro-Raman) 스펙트럼 분석을 통하여 보다 나은 이해를 얻을 수 있다.<sup>9)-12)</sup>

본 연구는 마모된 DLC 코팅의 표면을 원자력 현미경으로 주사하여 얻은 위상 변화 정보에 대한 중요성을 제시하고자 한다.

## 2. 실험내용

본 연구에서는 Ball-on-plate 실험 장치를 사용하여 실험실 환경에서 건식 마찰 실험을 하였다. TiN 코팅 위에 DLC 코팅을 각각 0.53 $\mu$ m, 1.2 $\mu$ m로 증착한 직경 6mm의 강구와 DLC 코팅을 0.4 $\mu$ m 증착한 글라스세라믹 플레이트 (glassceramic plate) 시편을 사용하였고, 코팅 두께는 Linnik interferometer로 측정하였다. DLC 코팅이 증착된 고정된 플레이트 시편에 대한 강구 시편의 미끄럼 속도는 0.01m/s이었으며 이때 가해지 하중은 2.5N이었다

탐침의 변화를 광섬유 센서로 감지하도록 자체 제작한 원자력 현미경으로 표면 영상과 위상차영상을 측정하였다. 탐침은 직경 100 $\mu$ m 텅스텐 선을 전기화학적으로 에칭하여 만들었다.<sup>13)</sup> 단단한 시편을 측정하기 위해 강성이 큰 의팔보 탐침을 사용하여 tapping mode로 작동하였다. 이 tapping mode는 응착의 영향이 거의 없고 시편 표면의 강성도에 민감하기 때문에 본 실험으로 얻은 위상차영상을 통해 주사 영역의 강성도의 상대적인 변화를 알 수가 있다. 또 마모 실험 전후 표면의 미소조직 변화를 알아보기 위해 라만 스펙트럼 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 12x10<sup>3</sup> 사이클 실험하는 동안의 마찰계수 변화를 나타낸 것이다. 사이클 수가 증가 할수록 마찰계수가 작아지면서 6000 사이클에서 가장 낮은 마찰계수를 나타내었고 이후에는 마찰계수가 조금 증가한 후 12x10<sup>3</sup> 사이클까지 안정된 상태 (steady state)를 유지 하였다. 강구 표면의 마모 흔적의 직경은 사이클 수에 비례하여 커졌으며 12000 사이클 실험 후에 생긴 마모 흔적의 직경은 약490 $\mu$ m이었다.

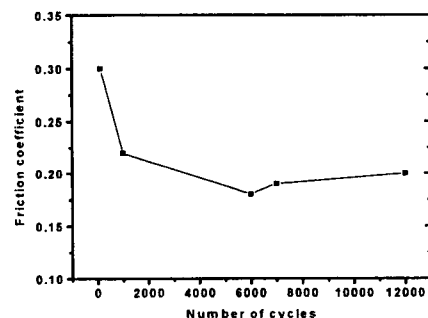


Fig.1.The coefficient of friction as a function of sliding cycles

본 연구에서는 플레이트 시편의 실험 전과 안정된 상태의 마찰계수를 보인  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후의 DLC 코팅 표면에 대해 집중적으로 고찰하였다.

Fig.2 (a)와 (b)는 실험 전 플레이트 시편의 DLC 코팅 표면에 대한 표면영상과 (topography image) 위상차영상을 나타낸 것이고, (c)와 (d)는 높은 마찰계수를 보인 100 사이클 실험 후 그리고 (e)와 (f)는 안정된 상태의 마찰계수를 보인  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후 플레이트 시편의 DLC 코팅 마모 표면에 대한 표면영상과 위상차영상을 각각 나타낸 것이다.

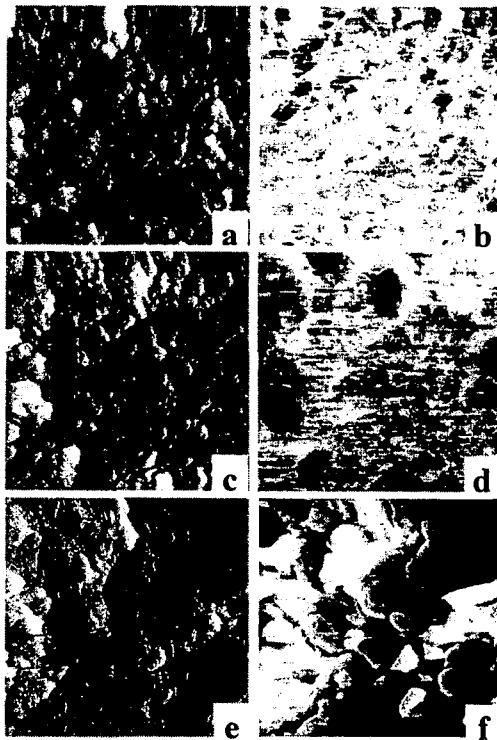


Fig.2. (a) topography image and (b) phase contrast image of the unworn DLC coating surface ; and (c) topography image and (d) phase contrast image of the worn DLC coating surface after 100cycles ; and (e) topography image and (f) phase contrast image of the worn DLC coating surface after 12000cycles

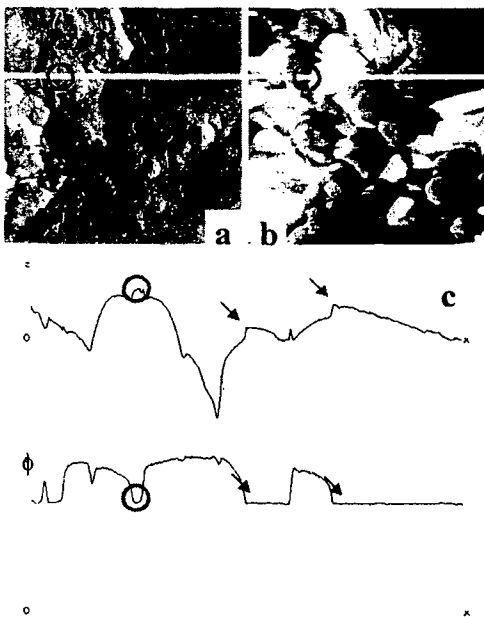
높은 마찰계수를 보인 100 사이클 실험 후의 표면영상(c)은 실험 전 표면영상(a)에 비해 크게 달라진 것을 볼 수 없는 것에 반하여, 안정된 마찰계수를 보인  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후의 표면영상(e)을 살펴보면 실험 전 보다 표면이 상당히 평평해진 것을 알 수 있다. 그 값의 수치적 변화로는 실험 전의 표면 거칠기가  $36.9 \text{ nm Rq}$  ( $Rq$ :root mean square)이었던 것이  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후  $8.4 \text{ nm}$ 로 작아졌고, 돌기의 평균 기울기 각도(mean local tilt angle,  $\alpha_{mid}$ )도  $5.6^\circ$ 에서  $3.2^\circ$ 로 작아졌다. 이것은 돌기의 반경이 커지면서 표면이 평평해진 것을 의미한다.

실험 전과 100 사이클 후의 위상차영상(b,d)과  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후의 위상차영상(e)을 비교해 보면 확연히 달라진 것을 볼 수 있는데,  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후의 위상차영상에 검은 부분이 차지하는 영역이 넓어졌다. 이 검은 부분은 탐침이 상대적으로 낮은 강성도를 가진 표면을 주사시에 나타나는 것으로  $12 \times 10^3$  사이클 실험 후에 낮은 강성도를 가지는 트리보필름이 마모 표면 위에 형성되었음을 의미한다.

Fig.3은 마모 표면의 자세한 분석을 나타낸 것이다. Fig.3(c)는 마모 표면의 표면영상(a)과 위상차영상(b) 위에 표시된 선을 따라서 표면의 높이 변화와 위상각(phase angle)의 변화를 나타낸 것이다. 위상차영상에 나타난 검은 부분의 위상각( $\phi$ ) 값이 밝은 부분에 비하여 상당히 낮은 값을 가지는데 이것은 검은 부분의 강성도가 밝은 부분에 비하여 낮다는 것을 의미한다. 이 검은 부분에 해당하는 부분을 표면영상에서 살펴 보면 트리보필름이

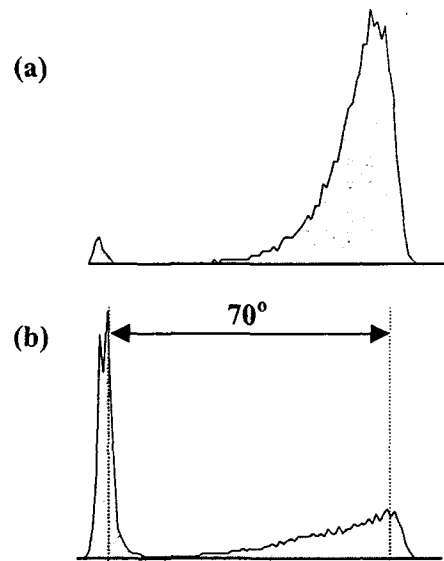
형성 되어 있음을 볼 수 있으며 그 두께는 2~3nm이었다.

이 트리보필름은 상대적으로 높은 표면에 형성이 되었다. 즉 낮은 부분보다 접촉압력과 마찰열에 의한 온도가 상대적으로 높은 표면에서 마찰화학반응이 집중적으로 일어나 새로운 트리보필름이 형성된 것으로 보인다.



**Fig.3. (a) topography image and (b) phase contrast image of worn DLC coating on plate and (c) variation of height and phase angle along the line marked in (a) and (b), respectively**

Fig.4의 히스토그램은 Fig.2 (b)와 (f)의 위상차영상의 위상각 값의 분포를 나타낸 것이다. Fig.4(b)의 오른쪽에 있는 피크(peak)값이 (a)의 피크와 거의 일치하는데, 이것은 미끄럼 접촉하는 동안 표면 형상은 변형되었지만 트리보필름이 형성되지 않고 미소기계적 성질이 실험전의 DLC 코팅과 유사한 부분에 영향을 받아 나타난 것이다.



**Fig.4. The histograms of phase angle for phase contrast images in fig.2(b)and(f), respectively**

왼쪽의 피크값은 검은색으로 나타난 새롭게 형성된 얇은 트리보필름에 의한 것이다. 실험 전 DLC 코팅과 실험 후 형성된 얇은 트리보필름 사이의 기계적 성질 차이로 진동하는 탐침의 위상 차이가 70도 발생하였다.

Fig.5는 마모 실험 전후 DLC 코팅의 마이크로 라만 스펙트럼이다. 실험 전 DLC 코팅의 경우  $1550\text{cm}^{-1}$ 에서 피크값을 보였는데 이것은  $\text{sp}^3$  비율이 높은 (>80%) 비정질 카본(amorphous carbon)의 경우와 같은 값으로 실험 전 DLC 코팅의 구조가  $\text{sp}^3$  비율이 높은 비정질 카본임을 알 수 있다. 마모면에 붙어 있는 마모입자에 대한 스펙트럼에서는  $1350\text{cm}^{-1}$ 과  $1580\text{cm}^{-1}$ 에서 피크값을 나타내었는데 이것은 흑연 결정체의 D-band('disorder' -band)와 G-band('graphitic' -band) 값과 일치하는 것으로 마모입자가 흑연 조성이 다량 포함되어 있음을 알 수 있다.

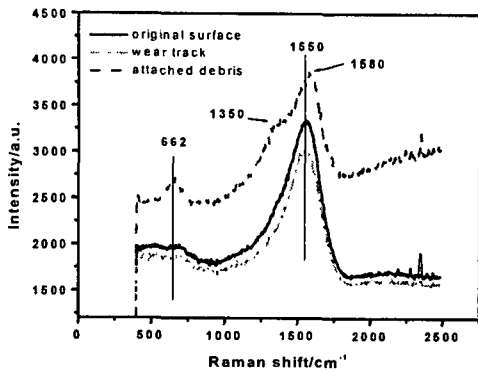


Fig.5. Micro-laser Raman spectra of the DLC coating prior to and after the wear test

이와 아울러  $662\text{cm}^{-1}$ 에서 산화철( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )을 나타내는 피크값이 검출되었는데, 이것은 DLC 코팅된 강구의 철(Fe)성분이 tribochemical reaction에 의해 마모입자에 포함 된 것으로 사료된다. 마모면과 실험 전 DLC 코팅의 라만 스펙트럼을 비교해 보면 강도(intensity)에서 차이를 보일 뿐 크게 다른 점을 발견할 수 없었다. 이것은 트리보필름의 두께가 수 나노미터에 그치고 있어 라만 장비에 쓰인 Ar-ion 레이저의 투과 깊이보다 얇아 트리보필름 밑의 DLC 코팅의 라만 스펙트럼이 주로 검출된 것으로 보이며, 강도의 차이를 나타낸 것은 마모로 인해 코팅의 두께가 얇아졌기 때문에 마모면의 강도가 작게 나온 것이다.

원자력 현미경과 마이크로 라만 스펙트럼의 결과들로 종합해 볼 때 마모 표면에 형성된 얇은 트리보필름은 흑연 혹은 흑연 특성을 갖는 탄소로 구성되어 있다는 결론을 얻을 수 있다. 트리보필름은 실제 접촉이 일어나는 돌기 표면에 형성이 되고 그 두께는 수 나노미터 수준이지만 DLC 코팅 표면을 보호하며 마찰계수를 감소시키는 역할을 한다.<sup>(6)(8)</sup> 접촉압력과 마찰열에 의한 온도가 가장 높을 가능성이

있는 돌기에 가장 두꺼운 막이 형성되고 그 조직은 다이아몬드 상 구조에서 흑연 구조로의 전이가 발생하는 것으로 보이며 흑연 구조는 다이아몬드 상 구조 보다 낮은 탄성계수를 가진다. 그러므로 탐침이 새로 형성된 얇은 트리보필름을 주사할 때 위상이 급격하게 감소하게 된다.

#### 4. 결론

본 연구는 마모된 DLC 코팅 표면을 고찰 하는데 tapping mode 원자력 현미경으로 측정된 표면영상과 위상차영상이 매우 효과적이라는 것을 보여 주었다. 앞에서 언급된 방법에 의한 마모 표면 연구를 통해 표면 위에 기계적 성질이 다른 얇은 트리보필름이 형성 되었음을 알 수 있었다. 이 얇은 트리보필름은 실제로 접촉이 일어나는 돌기 표면에 형성이 되고 그 두께는 접촉 압력과 마찰시 발생하는 온도가 증가함에 따라 두꺼워지게 된다. 또 실험 전 DLC 코팅보다 낮은 강성도를 가지며 그 구조는 다이아몬드 상 구조에서 흑연 구조로의 전이가 되는 것으로 보인다.

원자력 현미경으로 측정된 위상차영상은 마모 표면의 기계적 특성을 이해하는데 매우 효과적인 수단으로 마찰과 마모 과정에서 미세구조의 영향과 표면 막의 형성을 관찰하는데 효과적이다.

#### 후 기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 특정 연구개발사업 중 국가지정연구실사업으로 지원되어 수행하였습니다.

## 참고문헌

- [1]. B. Bhushan, Handbook of Micro- and Nanotribology, CRC Press. New York, 1995
- [2]. B. Bhushan, Principles and applications of tribology, Wiley-Interscience, 1999
- [3]. J. Tamayo and R. Garcia, Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy, Applied Physics Letter, 71 (1997), 2394-2396
- [4]. H.-S. Ahn, S.A. Chizhik and A.M. Dubravin, Atomic force microscopy of friction surface of TiN, Friction and Wear, 20 (1999), 613-622 (in Russian)
- [5]. H.-S. Ahn, S.A. Chizhik and I. Luzinov, Phase imaging of worn surface of TiN coating and interpretation by force spectroscopy, KSTLE International Journal, In press
- [6]. Y. Liu, A. Erdermir and E.I. Meletis, A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films, Surface and Coatings Technology, 82 (1996), 48-56
- [7]. S.R.P. Silva, A. Kapoor and G.A.J. Amarantunga, Tribological properties of diamond-like carbon films deposited on silicon using r.f. plasma enhanced CVD, Surface and Coatings Technology 73 (1995)132~136
- [8]. Huiwen Liu, Akihiro Tanaka and Tai Kumagai, Influence of sliding mating materials on the tribological behavior of diamond-like carbon films, Thin Solid Films 352(1999)145~150
- [9]. J. Koskinen, D. Schneider, H. Ronkainen, T. Mukkonen, S. Varjus, P. Burck, K. Holmberg and H.J. Scheibe, Microstructural changes in DLC films due to tribological contact, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998), 385-390
- [10]. J.F. Zhao, Z.H. Liu and J. McLaughlin, The wear effect on microstructure of DLC films PECVD-deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiC substrates-a confocal micro-Raman study, Thin Solid Films, 357 (1999), 159-165
- [11]. Zhi Hui Liu, Jun Fu Zhao and Jim McLaughlin, A study of microstructural and electrochemical properties of ultra-thin DLC coatings on AlTiC substrates deposited using the ion beam technique, Diamond and Related Materials 8 (1999) 56~63
- [12]. M. Neuhaeuser, H. Hilgers, P. Joeris, R. White and J. Windeln, Raman spectroscopy measurements of DC-magnetron sputtered carbon nitride(a-C:N) thin films for magnetic hard disk coatings, Diamond and Related Materials 9 (2000) 1500~1505
- [13]. D.I. Kim and H.-S. Ahn, An etching voltage control technique for the electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips, Review of Scientific Instruments, In press