

TiC 이온 주입 층에 증착된 DLC 박막의 트라이볼로지적 특성

이진우[†] · 김종국* · 김석삼**

Tribological Properties of DLC film on Modified Surface by TiC Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition

Jin-Woo Yi, Jong-KuK Kim and Seock-Sam Kim

Key Words : Diamond-like Carbon (다이아몬드상 카본:DLC); Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (이온주입:PIII&D); Wear(마모); Friction(마찰).

Abstract

Effects of ion implantation and deposition on the tribological properties of DLC film as a function of implanted energies and process times were investigated. TiC ions were implanted and deposited on the Si-wafer substrates followed by DLC coating using ion beam deposition method. In order to study tribological properties such as friction coefficient and behavior of DLC film on the modified surface as a function of implanted energies and process times, we used a ball-on-disc type apparatus in the atmospheric environment. From results of wear test, as the implanted energy was increased, the friction coefficient was more stable below 0.1.

1. 서 론

다이아몬드상 카본(Diamond-like Carbon:DLC) 필름은 optical windows, magnetic storage disks, car parts, biomedical coatings와 MEMS 등과 같은 분야의 보호 코팅 막으로 광범위하게 적용 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있다⁽¹⁻⁵⁾.

DLC는 매우 높은 경도, 낮은 마찰계수 및 우수한 내마모성을 가지고 있다⁽⁶⁾. 많은 연구자에 의

해 마찰·마모 특성에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. 이런 우수한 기계적 특성과 트라이볼로지적 특성에도 불구하고, 기관과의 낮은 밀착력을 가져 그 적용의 범위가 제한되고 있다. 이런 단점을 극복하기 위하여 기관 표면을 sputtering 세정⁽⁷⁾, Si⁽⁸⁾, Ti⁽⁹⁾ 및 W⁽¹⁰⁾ 등의 중간층 형을 형성시키는 방법 등이 연구되었다. 또한 최근에는 이온 주입법을 이용한 표면 개질을 통하여 기관과 DLC 필름의 밀착력을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다. 특히 탄소 원을 사용하여 밀착력을 향상시킨 결과가 보고 되고 있으나, 탄소는 증착되려는 경향성이 강하여 공정 조건을 적절히 제어하여야 하는 어려움이 있다⁽¹¹⁾.

본 연구에서는 Si-wafer 표면에 Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition(PIII&D)법을 이용하여 표면 개질 층을 형성시킨 후 증착된 DLC 박막의 밀착력 및 트라이볼로지적 특성을 연구하였다.

[†] 경북대학교 대학원 기계공학과

E-mail : softwine74@hotmail.com

TEL : (053)957-4361 FAX : (053)950-6588

* 한국기계연구원 표면기술연구부 기능박막그룹

** 회원, 경북대학교 기계공학부

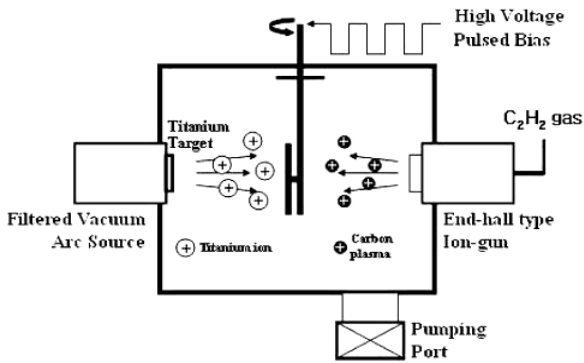


Fig. 1 Schematic of Hybrid Coating System

2. 실험 방법

금속 이온 주입을 위한 Filtered Vacuum Arc Source(FVAS)와 고전압 pulse 전원발생장치, DLC 필름 합성을 위한 ion-gun 으로 구성된 Hybrid Coating System 을 사용하여 시편을 제작하였으며, 장치의 개략도는 Fig.1 과 같다.

고전압 pulse 전원발생장치는 최대 출력 50kV, pulse 폭은 10~100 μs, 사용 가능한 주파수는 ~1 kHz이다. 코팅 공정 전에 아세톤으로 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시켰다. 시편을 코팅 장치에 넣고, 9.9×10⁻⁴ Pa이 되도록 진공배기시킨 후, chamber 내부의 잔존 수분을 제거하기 위하여 120℃까지 heating 시켰다. 또한 시편 표면의 산화물 및 잔존하는 유기물을 제거하기 위하여, 10 분간 기판에 -600V의 bias 전원을 인가하여 Ar 플라즈마 세정을 하였다. DLC 필름을 증착하기 전에 Ar+C₂H₂ 혼합 가스를 chamber에 유입시키면서 FVAS를 이용하여 Ti 이온을 발생시켰다. 이때 기판에 -10, -15, -20kV(15 분간) 및 5 분, 10 분, 15 분 및 20 분(-20kV의 고전압 인가)의 조건으로 PIII&D 법을 이용하여 TiC 표면 개질 층을 형성하였다.

End-hall type의 ion-gun을 이용하여 탄소 원을 발생시키고, 기판에 -80V의 bias 전압을 인가하여 대략 1 μm 두께의 DLC 필름을 증착하였다. 표면 개질 층에 따른 DLC 필름의 트라이볼로지적 특성을 평가하기 위하여, Table.1 과 같이 experiment I과 experiment II의 조건으로 시편을 제작하였다.

시편의 두께는 Atomic Force Microscope(AFM)을 이용하여 측정하였다. 또한 nano-indentation 법을 이용하여 필름의 경도를 측정하였다. 필름의 잔류 응력을 측정하기 위하여 100 μm의 Si-strip에 공정 전후의 곡률 반경을 two-beam splitter로 측정 후 Stony's equation(1)을 이용하여 계산하였다.

Table. 1 Processing parameters for each experiments.

Process	Experiment I (Introducing Ti-interlayer)	Experiment II (Me-PIII treatment)
Step 1 (Ar cleaning)	Using Ion-gun Anode voltage = 110 V, Anode current = 2.0 A Pressure = 1 Pa Bias voltage = -600 V Time = 5 min	
Step 2	Interlayer FVAS with Ti-target(7.5W/cm ²) - Current = 60 A - Voltage = 35 V Pressure = 0.04 Pa Bias voltage = -200 V Time = 10 min	Ti-PIII FVAS with Ti-target(7.5W/cm ²) - Current = 60 A - Voltage = 35 V Pressure = 0.04 Pa Bias voltage = -10 ~ -20 kV Process time= 5, 10, 15, 20 min
Step 3 (DLC deposition using C ₂ H ₂ gas)	Using Ion-gun Anode voltage = 110 V, Anode current = 2.0 A Pressure = 1.33 Pa Bias voltage = -80 V Thickness of DLC film = 1 μm	

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \mu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

Raman spectra 분석을 통하여 증착된 DLC 필름의 결합구조를 분석하였다.

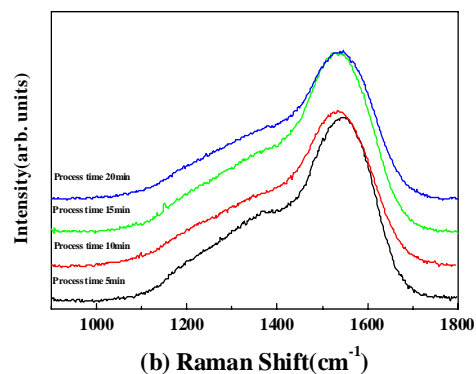
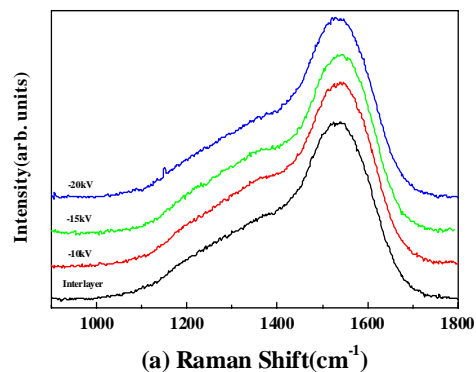


Fig. 2 Raman spectra of DLC films on TiC PIII&D treated surface as a function of (a) implanted energies and (b) process times.

DLC 의 마찰계수와 내마모성과 같은 트라이볼로지적 특성을 평가하기 위하여, ball-on-disc type 의 tribo-meter 를 사용하였다. 실험실 분위기에서 하중 1N, 회전속도 3.3 cm/s 의 조건으로 마모 실험을 하였다. 이때 상대 재료는 직경 3 mm 의 루비 볼을 이용하였다. DLC 필름의 마모량은 wear track 의 단면을 알파스텝을 이용하여 면적을 구하여 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Mechanical Properties

제작된 시편의 두께는 조건에 따라서 1.27~1.74 μm 로 나타났으며, 이온 주입 에너지 및 공정 시간이 길수록 두꺼웠다. 이는 PIII&D 공정시 TiC 형태의 중간층이 증착되었기 때문이다. 또한 표면 거칠기도 증가하는 경향을 보였으나, PIII&D 공정을

을 하지 않은 시편에 비해 감소하였다.

Fig. 2 에서 DLC 필름의 Raman spectra 분석 결과를 나타내었다. Experiment I, II 의 조건에 의하여 기관 표면에 형성된 표면 개질 층에 증착된 DLC 필름의 결합 구조는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

Fig.3 와 Fig.4 는 각 공정 조건에 따라서 제작된 시편의 잔류응력과 미소경도를 보여주고 있다. Experiment II 조건으로 제작된 시편의 잔류응력은 Experiment I 조건의 시편에 비해 절반 정도로 줄어들었으며, 미소 경도는 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PIII&D법을 이용한 표면 개질 층이 시편의 잔류응력에 많은 영향을 미치는 것으로 판단된다. 표면 개질 층에 증착된 DLC 필름의 Raman 분석 결과, 동일한 결합 구조를 가졌으나, 경도는 점진적으로 변화 하였다. 이는 PIII&D 공정에 의해 형성된 TiC 증착 층의 영향으로 판단된다.

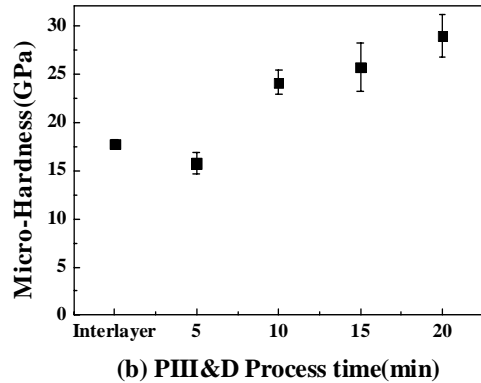
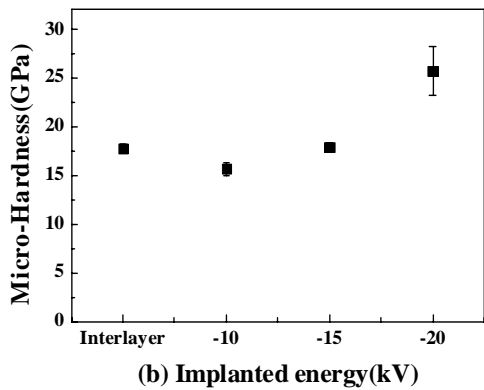
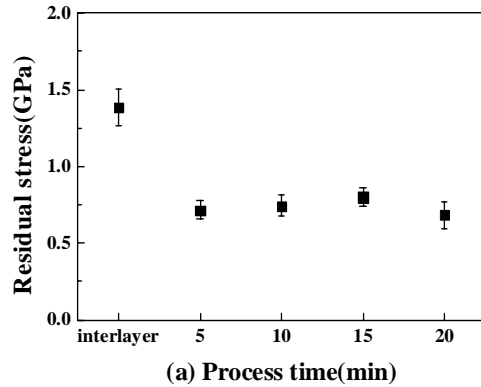
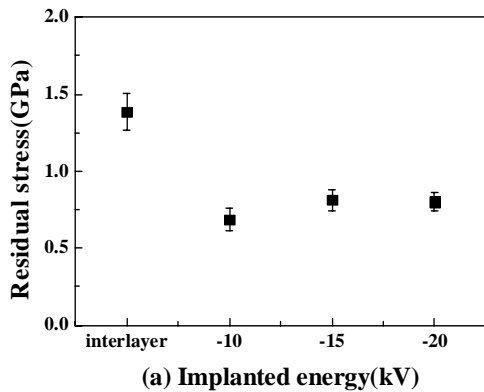


Fig. 3 Variation of (a) residual stress and (b) hardness of specimens as a function of ion implanted energies.

Fig. 4 Variation of (a) residual stress and (b) hardness of specimens as a function of PIII&D process times

3.2 Tribological Properties

Fig.5 은 DLC 필름과 루비 볼의 미끄럼 마모에 의한 마찰계수의 변화를 보여주고 있다. DLC 필름 증착 전에 Experiment I 조건으로 TiC 중간층을 형성한 시편에 비하여 Experiment II 조건으로 표면 개질 처리한 시편의 경우 이온 주입 에너지가 높아질수록 낮은 마찰계수 보였으며, 보다 안정적인 거동을 보였다. 또한 PIII&D 공정 시간에 따른 마찰계수 거동은 공정 시간이 증가할수록 보다 안정적인 거동을 보이지만, 마찰계수의 변화는 뚜렷이 관찰되지 않았다.

Fig.6 은 DLC 필름을 증착하기 전 표면 처리 조건에 따라서 증착된 DLC 필름의 마모율의 변화를 보여주고 있다. PIII&D 법으로 표면 처리한 시편이 TiC 중간층을 삽입한 시편에 비해 50%정도 감소하였다.

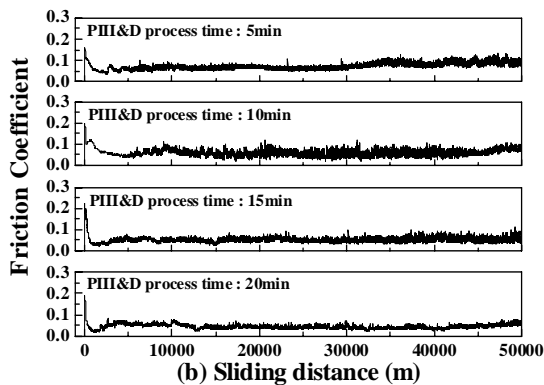
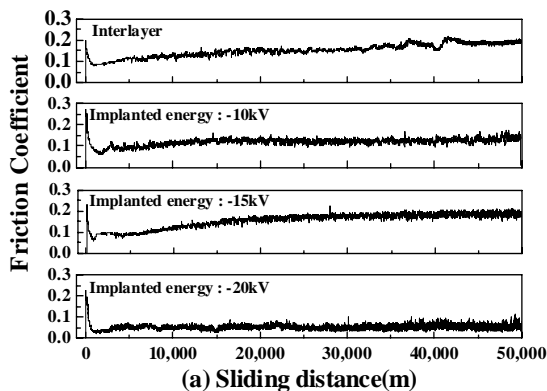


Fig. 5 Behavior of friction coefficient of DLC films as a function of (a) ion implanted energies and (b) PIII&D process times.

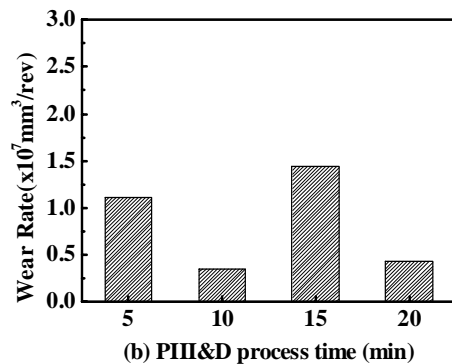
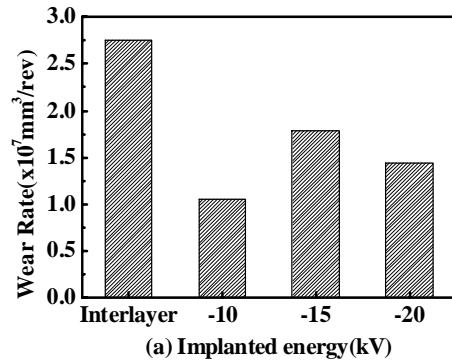


Fig. 6 Wear rate of DLC films as a function of (a) ion implanted energies and (b) PIII&D process times.

이는 PIII&D 법을 이용하여 기판 표면에 TiC 이온을 주입하여 기판과 증착된 DLC 필름의 밀착력이 향상 및 경도의 향상에 의한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 End-hall type 의 ion-gun 과 Filtered Vacuum Arc Source(FVAS) 및 PIII&D 공정을 위한 고전압 pulse 전원장비로 구성된 Hybrid Coating System 을 이용하여 모재의 표면에 금속 이온을 주입하여 표면 개질 층을 형성한 후 증착된 DLC 필름의 기계적 특성과 트라이볼로지적 특성을 관찰하였다.

PIII&D 법을 이용하여 표면 개질 층을 형성하여 제작된 DLC 필름의 잔류응력은 중간층을 삽입한 시편에 비해 매우 낮아졌다. 이는 DLC 필름이 높은 잔류응력에 의하여 쉽게 박리되는 현상을 억제하는 역할을 한 것으로 생각된다. 또한 시편의 경도는 이온 주입 에너지에 따라서 증가하였다.

또한 중간층을 삽입한 시편에 비해서 PIII&D 법으로 표면 개질 층을 형성하여 보다 낮은 마찰계

수와 우수한 내마모 특성을 가지는 DLC 필름을 증착할 수 있었다. 특히 이온 에너지가 증가할수록 0.05 의 낮은 마찰계수를 가지며 매우 안정적인 마찰계수 거동을 보였다. 또한 DLC 필름의 내마모율은 중간층을 삽입한 시편에 비해 50% 정도의 우수한 특성을 보였다.

93 (1997) p.287-291

참고문헌

- (1) J.Robertson, "Diamond-like Carbon", Materials Science and Engineering R37 (2002) 129-281
- (2) N.Nagai, S.Kuroda and T.Ozue, "Observations on the lubricant and the DLC layer of ME tapes and HDD disks with nanometer resolution", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 242-245 (2002) p. 338-340
- (3) R.Huert and U.Muller, "An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon", Diamond and Related Materials, Vol. 12, (2003) p. 171-177
- (4) Li-ye Huang, Ke-wei Xu, Jian Lu, Bruno Guelorget and Hua Chen, "Nano-scratch and fretting wear study of DLC coatings for biomedical application", Diamond and Related Materials, Vol. 10 (2001) p. 1448-1456
- (5) U.Beerschwinger, D.Mathieson, S.J.Yang, T.Albrecht, R.L.Reulen and M.Taghizadeh, "Wear at microscopic and light loads for MEMS applications", Wear, Vol. 181-183 (1995) p. 426-435
- (6) E.H.A.Dekempeneer, J.Smeets, J.Meneve, L.Eersels and R.Jacobs, "R.f. PACVD diamond-like carbon coatings on insulating objects", Diamond and Related Materials, Vol. 3 (1994) p. 613-617
- (7) Boris A.Ratchev, Gary S.Was and John H.Booske, "Ion beam modification of metal-polymer interfaces for improved adhesion", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:Beam interactions with Materials and Atoms, Vol. 106 (1995) p. 68-73
- (8) Y.Murakami, N.Kuratani, S.Nishiyama, O.Imai and K.Ogata, "Study on the effect of the interlayer on the adhesion of 400 μm thick film", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:Beam Interaction with Materials and Atoms, Vol. 121 (1997) p.212-215
- (9) Y.I.Chen and J.G.Duh, "Knoop hardness and adhesion strength in Ti interlayer modified TiN coating on 1008 carbon steel", Materials Chemistry and Physics, Vol. 32 (1992) p. 352-360
- (10) Kwang-Ryeol Lee, Kwang Yong Eun, Inyoung Kim and Jongryoul Kim, "Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels", Thin Solid Films, Vol.377-378 (2000) p.261-268
- (11) K.C.Walter, M.Nastasi and C.Munson, "Adherent diamond-like carbon coatings on metals via plasma ion implantation", Surface and Coatings Technology, Vol.