

## 실리콘 함유 DLC 박막의 내열특성

김상권<sup>†</sup> · 김성완

한국생산기술연구원 열표면연구부

### Thermal Stability of Silicon-containing Diamond-like Carbon Film

Sang-gweon Kim<sup>†</sup>, Sung-wan Kim

Surface Technology and Heat Treatment R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)  
7-47, Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon, 406-840, Korea

**Abstract** Diamond-like carbon (DLC) coating was studied to be a good tribological problem-solver due to its low friction characteristics and high hardness. However, generally hydrogenated DLC film has shown a weak thermal stability above 300°C. However, the silicon doping DLC process by DC pulse plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) for the new DLC coating which has a good characterization with thermal stability at high temperature itself has been observed. And we were discussed a process for optimizing silicon content to promote a good thermal stability using various tetramethylsilane (TMS) and methane gas at high-temperature. The chemical compositions of silicon-containing DLC film was analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after heat treatment. Raman spectrum analysis showed the changed structure on the surface after the high-temperature exposure testing. In particular, the hardness of silicon-containing DLC film showed different values before and after the annealing treatment.

(Received January 27, 2010; Accepted February 11, 2010)

**Key words:** Silicon-containing DLC, Thermal stability, High-temperature endurance, PECVD, Graphitization, Tetramethylsilane (TMS)

#### 1. 서 론

DLC는 상온에서 화학적으로 매우 안정하면서 저마찰 특성과 더불어 고경도이면서도 플라스틱처럼 우수한 탄성을 보여 고체윤활제로서 사용이 주목받고 있다. 내식성, 윤활성등의 장점에 비해 300°C 이상의 온도에서 쉽게 산화 및 흑연화되면서 파손되는 단점이 있어 고온에서는 사용이 제한된다[1, 2].

DLC의 증착공정개발과 박막 자체에 대한 연구에 비해 국내에서는 실용화가 부진했다. 반면 일본에서는 고온 사출금형 및 자동차부품 등에 필요한 윤활 제품에 응용되고 있다. 특히 TiAlN, CrSiN, TiAlN, Metal DLC 코팅기술 접목 가능성을 부여한 연구가 진행되어 왔다.

저온 합성된 수소함유 DLC 막(a-C:H)의 경우, 수소가 sp<sup>3</sup> 결합에 참여하여 밀도와 경도가 낮은 비정질 구조를 가지고 있다. 온도가 상승하는 경우 DLC

박막 내에 존재하던 수소가 빠져나가면서 박막 주변의 산소와 결합하여 C-O, C=O, 혹은 C=C (sp<sup>2</sup>) 결합을 형성하게 된다. 또 온도가 350°C 이상이 되면, DLC 박막 내부까지 반응이 급격히 일어나면서 비정질 결합은 쉽게 파괴되고 내부응력에 의해 버클링과 함께 DLC 박막의 파손이 발생한다.

한편, 20% 정도의 실리콘을 함유한 DLC 코팅 박막의 경우 내열 및 내산화성에 있어서 700°C까지도 경도가 유지된다고 보고되고 있다[3].

700°C 근처의 온도에서 DLC내에 함유된 실리콘이 막내에서 결합이 끊어져 유리 탄소와 반응 SiC로 형성됨으로서 내부경도의 유지 및 내열성이 향상되고, 최 표면에 Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 및 SiC 공존 층을 생성시킴으로 박막을 보호한다. 또, 실리콘 함유기술은 제품 형상 및 생산성의 고도화요구로 다양한 전구체의 활용과 PECVD 공정을 이용한 실리콘 첨가 기술에 대한 연구 결과들이 보고되고 있다[3-6].

<sup>†</sup>E-mail : kimg@kitech.re.kr

실리콘 함유 DLC 코팅의 경우 습도에 덜 민감하면서도 다른 DLC 에 비해 낮은 마찰계수를 가지는 현상이 발견되었다[7-9]. 이러한 특성에 기인하여 습동 환경 중에서 마찰계수를 낮추면서 DLC의 특성을 활용하여 제품 특성을 극대화하는 것에 대한 기대가 커지고 있다. 이에 따라 내열성과 동시에 저마찰계수에 대한 요구 및 형상 변화에 유리한 PECVD 공정을 이용한 Si-DLC 에 대한 연구들과 그에 대한 여러 가지 가설이 나오고 있다[5, 6, 9, 10].

한편, 습도 변화에 따라 Si-DLC 표면을 FT-IR 분석한 결과 최표면층의 구조가 SiOH의 생성량이 증가하면 마찰계수가 0.05~0.1로 낮아지는 현상을 보고하고 있다. 이는 실리콘함유 DLC막의 저마찰발현에서는 친수성이고 표면 에너지가 높아지게 되는 SiOH기의 생성이 주도적인 역할을 한다고 추측할 수 있다[5-7].

그러나 실제 윤활 조건에서는 오일에 다양한 첨가물이 함유되어 있었고 DLC 의 표면과의 각종 결합 반응 혹은 수소 결합에 의해 마찰계수가 달라지며 마찰마모에 영향을 주는 물질 생성 가능성이 높다.

따라서, 적절한 윤활유의 채택과 추천에 따라 DLC 박막의 마찰마모 특성의 영향이 클 수 있다. 본 연구에서는 질화온도인 450°C의 고온에서 실리콘 전구체를 첨가한 PECVD 공정으로 Si-DLC를 조성별로 증착하였다. 고온 노출시험을 통하여 내열성 특성을 분석하였고, 시험 후 구조 및 경도 변화 등을 관찰하여 그 결과를 논의하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용되는 시험편은 STD11 금형강 소재를 사용하였고, 밀착력 보증을 위해 중간층으로 플라즈마 질화 공정을 진공에서 연속으로 실시 제작하였다. Fig. 1은 시험을 위한 장비의 모식도 및 사진을 보여주고 있다.

마모시험을 위해 STD11 소재는  $\Phi 30 \text{ mm} \times 10$ 의 크기로 켈칭템퍼링 처리 후 고온 템퍼링하여 소재 경도 600 HV 정도로 유지하도록 제작하였고, 0.05  $\mu\text{m}$  알루미늄 경면 연마까지 실시하여 준비하였다. PECVD 장비를 사용하였고, 샘플 장입 직전 초음파 세척 및 건조하여 초기 진공도  $5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 까지 유지 후 Table 1과 같은 순서 및 조건으로 실험을 실시하였다.

코팅공정에서는 450°C의 온도에서  $\text{CH}_4$ 가스와 알콘이 각각 100 sccm 정도가 되도록 유지하면서 tetramethylsilane(TMS) 가스량을 5에서 50 sccm으로 늘려가면서 넣어 DLC 내에 실리콘의 조성을 비꾸어 증착하였다. 내열특성 평가는 대기 중 노출시험으로서 상대습도 50~57%의 분위기에서 500, 600, 700, 800°C로 예열된 로에 소재를 장입 후 해당 온도 도달 후 약 1시간씩 노출 및 가열 후 꺼내어 자연 냉각시키는 방법으로 실시되었다. 제작된 샘플의 표면특성변화를 Raman spectra 및 XPS를 이용하여 분석하였다.

TMS 양에 따라서 제작된 Si-DLC의 Raman spectra, FT-IR 표면분석 및 XPS 등을 이용하여

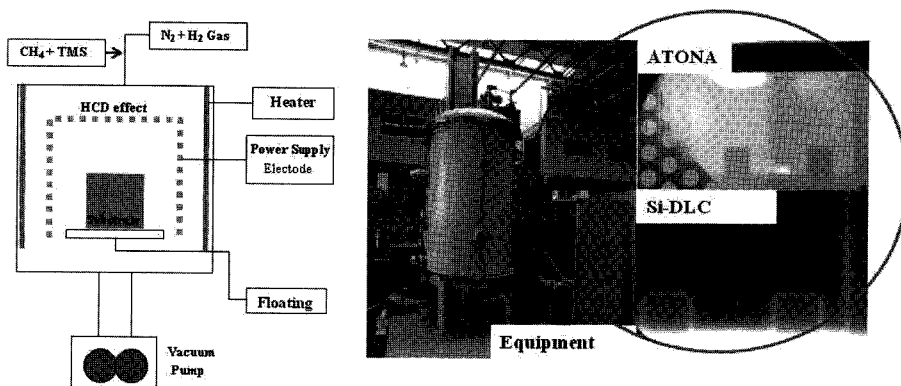
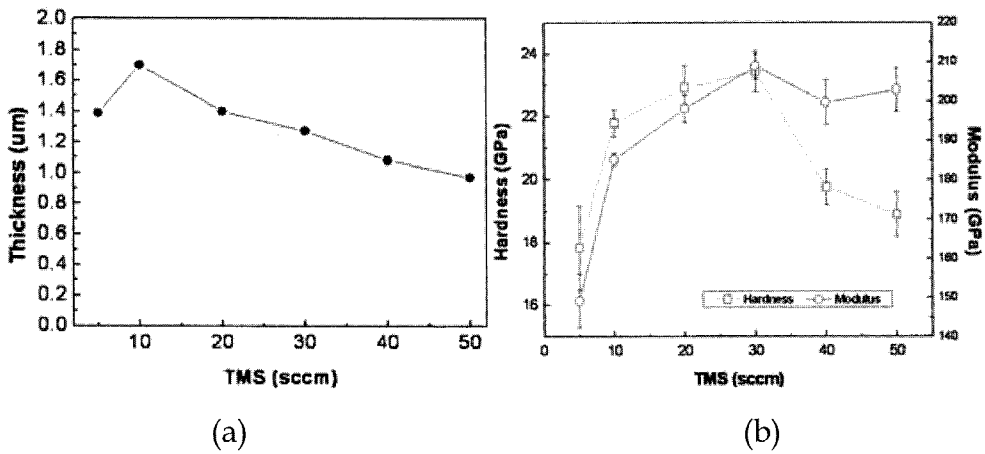


Fig. 1. Schematic diagram of equipment with process.

**Table 1.** Process parameters of silicon-containing DLC coating

Process	Heating	Ion Cleaning	Nitriding (underlayer)	DLC Coating
Gas species	-	Ar/H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 100sccm TMS: 5 - 50 sccm Ar: 100 sccm H <sub>2</sub> : 50 sccm
Pressure(Torr)	3 × 10 <sup>-3</sup>	0.01	<0.1	1.8
Time(hr)	1	1	2	2
Temp.(°C)	500	500	500	450
Voltage(V)	-	800	600	450

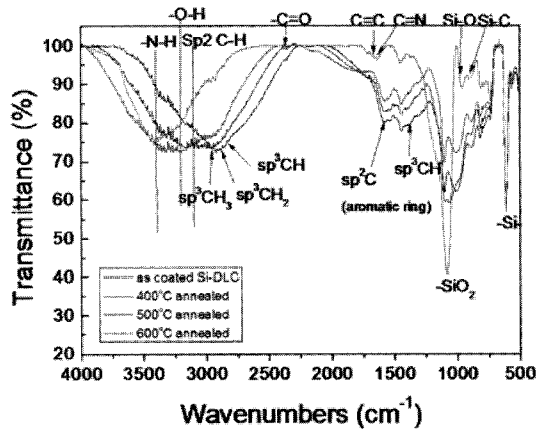


**Fig. 2.** The variations of (a) thickness with (b) hardness versus TMS gas flow rate.

필름의 최표면과 내부구조를 관찰하였고, 증착 후의 내열시험 전 후의 표면경도를 관찰하여 특성 변화를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

450°C의 고온에서 PECVD 장치를 이용하여 TMS 양에 따른 Si-DLC 코팅을 실시한 결과 Fig. 2 a)의 두께변화를 Fig. 2 b)의 미세경도변화를 보여준다. 박막의 두께는 같은 시간 코팅 처리한 경우 TMS 10 sccm을 정점으로 서서히 감소하는 경향을 보이는 반면 경도는 TMS 30 sccm까지 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 내열성을 위해 50% 정도의 상대습도 상태에서 500, 600, 700, 800°C로 유지된 로에 1시간 유지 후 꺼내어 냉각시킨 후 FT-IR, Raman spectra, XPS 등의 표면분석을 실시하였다.



**Fig. 3.** Variation s of chemical composition of DLC films at each annealing temperature.

Fig. 3의 경우 10 at% 정도의 실리콘이 함유된 TMS 10 sccm 시료의 표면구조관찰을 위해 FT-IR

분석을 실시한 결과이다. 내열평가 온도가 상승할수록  $sp^3$  구조는 서서히 사라지는 반면  $SiO_2$ 의 양은 증가하고, -OH 기의 영역 쪽으로 피크의 이동이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

또, Fig. 4는 같은 시료의 접촉각을 측정한 결과를

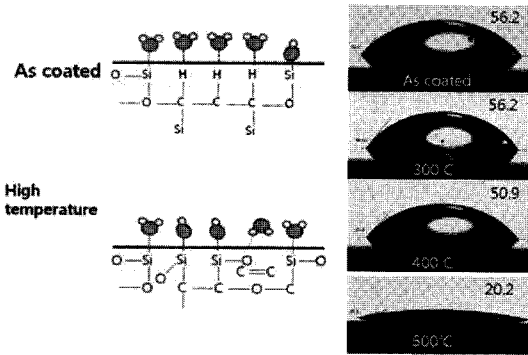


Fig. 4. The variations of contact angle with temperature under air condition.

보여주는데 내열시험 온도가 상승할 수록 친수성의 형태로 나타나는 것을 알 수 있는데, 최표면층에 존재하는 실리콘( $a-CSix$ )의 구조에서 실리콘이 주변의 수분과 반응하여 쉽게 실라놀( $SiOH$ )기를 형성하여 보여지는 현상으로 판단된다[7, 8].

TMS 양의 증가에 따라 형성된 Si-DLC를 Raman spectra 분석한 결과, 실리콘 양에 따라 DLC 막의 전반적인 구조변화와 열적인 변화를 Fig. 5 a), b), c), d)에서 보여주고 있다. Fig. 5 a)는 500°C 가열된 시료의 경우 TMS 20 sccm까지는 DLC의 구조가 확연히 보여지는 반면 TMS 30 sccm, 40 sccm, 50 sccm의 경우 실리콘과 TMS 내의 수소를 포함한 구조의 특징인 오른쪽으로 기울기가 올라가는 값을 보이고, DLC 피크의 위치 역시 불분명한 것이 특징이다. Fig. 5 a)의 Raman spectra 분석결과에서 TMS 양이 30 sccm 이상으로 높은 경우 폴리머 상의 DLC와 유사한 거동을 나타내는데, 이는 반응

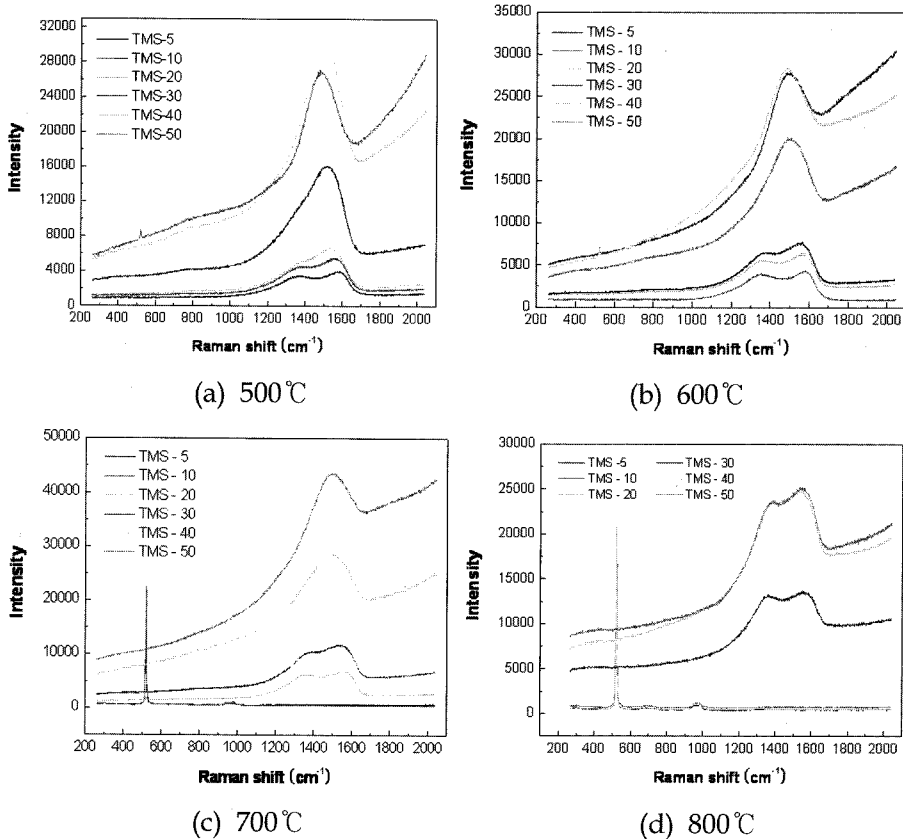


Fig. 5. Variations of Raman spectrum of structure of Si-DLC with temperatures versus TMS flow rate.

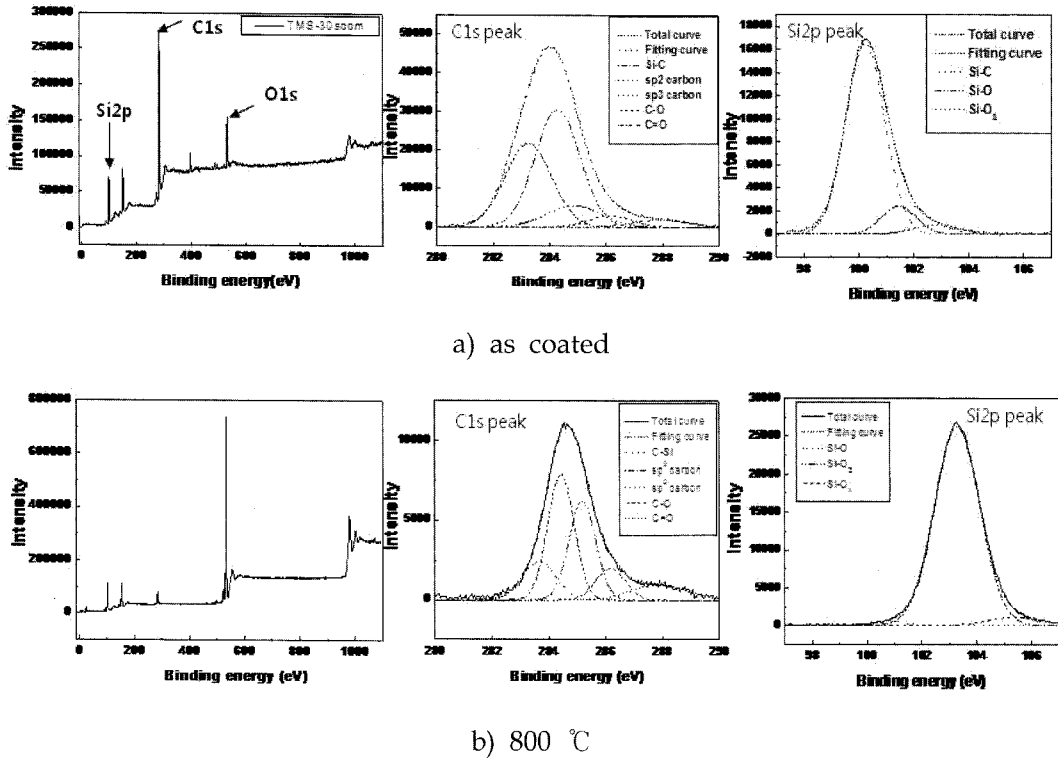


Fig. 6. The variations of chemical composition on Si-DLC with temperature.

시 공정 내에 첨가된 TMS 가스에 의한 실리콘 첨가 반응에서 TMS에 함유되어 있는 수소가 고온에서도 여전히 남아 있고, 유량이 증가할 때 공급되는 에너지는 일정하므로 유량이 증가할수록 미분해 수소량이 증가하기 때문으로 판단된다. 그러나 Fig. 5 d)에서처럼 온도가 800°C로 상승하면, TMS 30 sccm 이상의 경우도 DLC의 구조로 변하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6의 경우 Si-DLC의 가열온도에 따른 최 표면 층의 구조를 XPS로 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 6 a) ~ Fig. 6 b)와 같이 온도가 상승함에 따라 C와 Si가 주변의 산소 및 물 분자와 반응하여 피크의 위치가 바뀌는 것을 보여준다. 특히, 800°C에서의 C1s 탄소의 존재를 보여주고 있고 있으며, 이때 Si2p 피크의 경우 SiO, SiO<sub>2</sub>의 변화를 보여주고 있다. TMS 10 sccm이 첨가된 Si-DLC와 TMS 20 sccm, 30 sccm으로 양을 증가시킨 DLC 코팅 층의 경우 고온에서 매우 다른 양상을 보이고 40 sccm 정도로 증가하면 온도에 관계없이 거의 일정한

상을 가지는 것을 알 수 있었다. 실리콘 양이 증가한 경우 온도가 상승함에 따라 표면 생성물의 거동도 비례하여 달라졌는데, TMS 30 sccm 이상에서는 SiO와 SiO<sub>x</sub> 상이 혼합되어 나타났다. 또, TMS 40 sccm의 경우 초기 생성되었던 실리콘의 구조가 가열 온도 500, 600, 700, 800°C로 온도가 상승되면, C1s의 분석 결과 흑연화상인 sp<sup>2</sup>가 우세하게 관찰되었다.

Fig. 7 a), b), c)의 경우 TMS 양에 따라 성막된 Si-DLC의 온도변화에 따른 정도 변화 결과이다.

약 20% 이상의 Si이 함유된 Si-DLC의 경우 Fig. 6 b) 처럼 800°C의 고온에서도 탄소가 존재하고, Fig. 7 c)에서는 같은 온도에서 내열 시험된 시료가 25 GPa 정도의 높은 경도를 유지하는 것을 알 수 있었다. 이는 고온에서 실리콘이 DLC 표층의 탄소와 반응 SiC로 형성됨으로 내부경도의 유지 및 내열성이 향상되고, 표 층에는 SiO<sub>x</sub>를 생성시킴으로 막을 보호한다고 보고하고 있는 내용과 같은 결과를 보이고 있다[1].

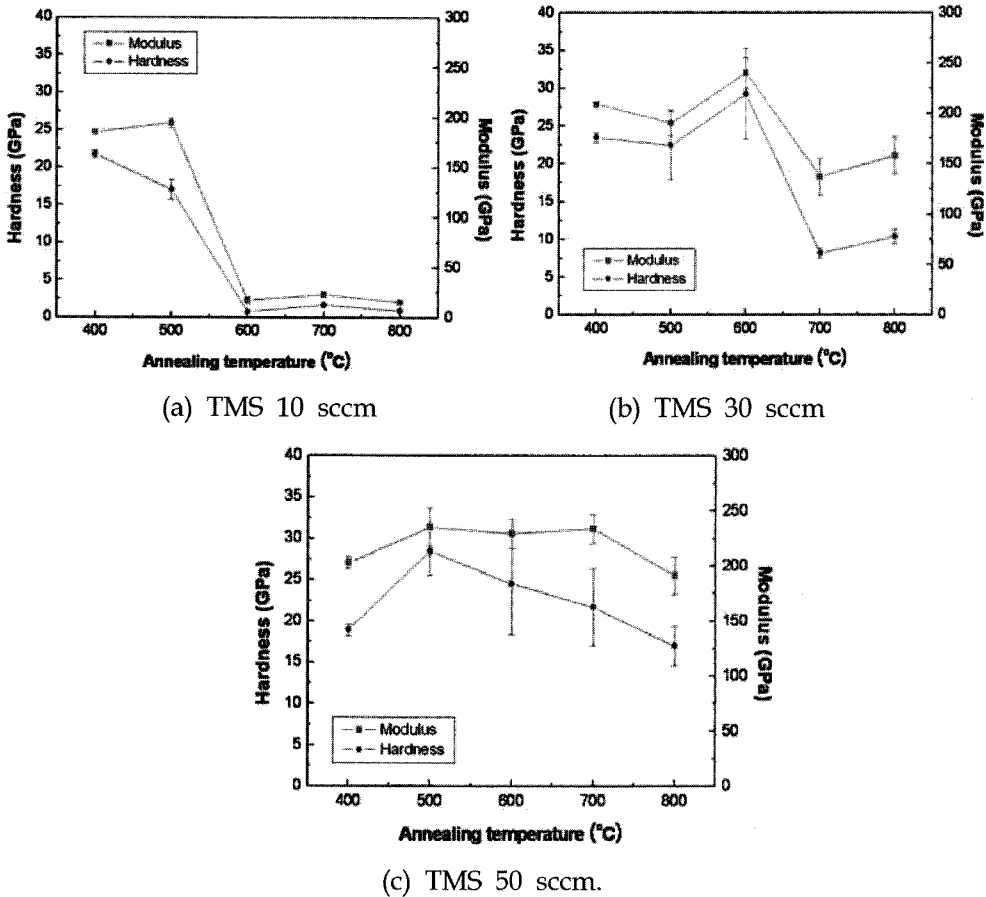


Fig. 7. Variations in hardness with TMS flow rate versus annealing temperatures.

#### 4. 결 론

TMS 유량을 바꾸며 형성시킨 Si-DLC를 고온에서 내열성과 표면층의 변화를 분석 및 평가하였다. 내열 시험에 있어서 온도 상승에 따라 접촉각을 측정한 결과 접촉각이 감소하는 것에서 표면에 친수성이 많아지는 것을 알 수 있었다. FT-IR 반사모드 분석 결과, 온도가 상승할수록 Si-DLC 최표면의 -OH 기가 증가하는 쪽으로 이동하는 것에서 이를 확인할 수 있었다.

TMS 30 sccm 이상에서 성막된 Si-DLC의 경우 내열온도 800°C에서도 DLC의 구조를 유지하면서 25 GPa 정도의 높은 표면경도를 확보할 수 있었다.

따라서, 최적의 실리콘 양을 첨가시킨 Si-DLC의 경우 고온에서 최표면에 다량의 실라놀 (SiOH)과

내부에서는 고경도를 유지하는 SiC가 형성됨으로 고온에서도 DLC의 특성을 가지는 우수한 특성을 보일 수 있었고, 이의 상업적 응용이 기대된다.

#### 참고문헌

1. A. C. Ferrari : Dia. and Rel. Mat. **11** (2002) 1053.
2. J. Robertson : Mat. Sci. and Eng. R **37** (2002) 127.
3. M. Saraiva, C. Louro, A. Cavaleiro, and N. J. M. Carvalho : Traite. Therm., **386** (2008) 45.
4. J. C. Damasceno, and S. S. Camargo Jr. : Thin Solid Films **516** (2008) 1890.
5. R. L. DeRosa, P. A. Schader and J. E. Shelby : J. of Non-Cry. Sol. **331** (2003) 32.
6. S. S. Camargo Jr., A. L. Baia Neto, R. A. Santos, F. L. Freire Jr., R. Carius, and F. Finger : Dia. and Rel. Mat. **7** (1998) 1155.

7. S. G. Kim, Y. K. Cho, W. S. Jang and S. W. Kim, N. Saito and O. Takai : J. Kor. Phys. Soc. **54** (2009) 1228.
8. S. G. Kim, N. Saito, N. Otake, S. W. Kim, and O. Takai : J. Jap. Soc. for Heat Treat. **49** (2009) 373.
9. K. Oguri, and T. Arai : Surf. and Coat. Tech. **47** (1991) 710.
10. W.-J. Wu, T.-M. Pai, and M.-H. Hon : Dia. and Rel. Mat. **7** (1998) 1478.