

실리콘 함유 DLC 박막의 마찰마모 시험에 의한 물리적 특성 및 화학적 결합 구조 변화 고찰

김상권[†] · 이재훈 · 김성완
한국생산기술연구원 열표면연구부

A Study of a Changing of Physical and Chemical Intra-structure on Si-DLC Film during Tribological Test

Sang-gweon Kim[†], Jae-hoon Lee, 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 The silicon-containing Diamond-like Carbon (Si-DLC) film as a low friction coefficient coating has especially treated a different silicon content by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process at 500°C on nitrided-STD 11 mold steel with (TMS) gas flow rate. The effects of variable silicon content on the Si-DLC films were tested with relative humidity of 5, 30 and 85% using a ball-on-disk tribometer. The wear-tested and original surface of Si-DLC films were analysed for an understanding of physical and chemical characterization, including a changing structure, via Raman spectra and nano hardness test. The results of Raman spectra have inferred a changing intra-structure from dangling bonds. And high silicon containing DLC films have shown increasing carbon peak ratio (I_D/I_G) values and G-peak values. In particular, the tribological tested surface of Si-DLC was shown the increasing hardness value in proportional to TMS gas flow rate. Therefore, at same time, the structure of the Si-DLC film was changed to a different intra-structure and increased hardness film with mechanical shear force and chemical reaction.

(Received March 2, 2011; Revised March 26, 2011; Accepted April 19, 2011)

Key words : Si-DLC, high temperature synthesis DLC, tribo-chemical reaction, hardness increasing on tribometer.

1. 서 론

Si-DLC(Silicon-containing diamond-like carbon) 코팅은 낮은 마찰계수와 고온에서도 막을 구성하는 실리콘의 영향에 따른 기계부품 적용성과 Si첨가에 대한 기구 연구가 진행되고 있다[1-4].

Si-DLC는 기계부품의 적용성 등의 평가를 위해 마모시험에서 저마찰계수를 갖는 원인과 성능 그리고 습도 등 외부 현상에 의한 특성에 대한 연구가 진행되고 있다[5-10].

한편, 저마찰계수와 복합코팅을 실시한 연구 결과 및 물리적, 화학적 환경 등의 영향에 의한 DLC막의 구조적인 안정성 등 특성연구가 진행되고 있다 [10, 11].

Si-DLC에 첨가되는 Si의 양에 의해 최외각 층등에

서 결합구조가 다양하게 관찰되고 있다. Si이 외각층에 노출된 경우 대기 중에 함유된 수분과 UV등 강한 에너지에 의해 silicon hydroxyl compounds를 형성하여 친수성의 표면으로 변한다. 이러한 표면은 주변의 수분과 경계층을 형성하여, 실리콘 첨가에 의해 낮은 습도의 환경에서도 저 마찰을 보유하는 원리로 논의되고 있다[12, 13].

수소가 함유된 a-C:H 코팅 막의 경우 350°C 정도의 낮은 온도에서도 쉽게 탄소화가 일어나고 COx의 형태로 쉽게 탄소와 수소결합이 끊어지는 현상을 보인다[14]. 이러한 DLC 코팅 막은 습도 변화에 의해서도 마찰계수의 변화를 보이는데, 습도 증가에 비례하여 마찰계수가 증가하는 것이 일반적인 현상으로 나타나고 있다[12].

반면, 고온 PECVD법에 의해 성막된 Si-DLC의

[†]E-mail : kimsg@kitech.re.kr

경우, 매우 낮은 습도의 분위기에서도 저마찰계수를 유지하는 것이 특징이다[15]. 내부 함유 실리콘량에 따라 막의 내구성에서 차이를 보이고 있지만, 700°C 이상에서도 막이 유지된다고 보고 되고 있다[14].

최근 마모현상 및 Si-DLC막의 상대습도에서의 현상 변화에 대한 연구결과를 보고하고 있다[10, 12, 14].

수소가 많이 포함된 a-C:H코팅의 경우는 마찰계수의 변화에 있어서 낮은 습도에서 0.05 이하의 값을 보이고, 습도가 높은 경우 0.1~0.2의 값을 보이는데 이는 최표면의 수소결합을 이용한 마찰 특성으로 설명되어지고 있다[11].

본 실험에서는 실리콘 전구체로 사용되어진 TMS(tetramethylsilane) 량과 Si-DLC막의 내마모 특성을 습도 변화에 따라 시험하였고, Raman분석법에 의해 마모 면과 코팅층에서 분석된 탄소의 결합구조는 I_D/I_G 의 변화와 XPS와 EDS로 분석된 성분의 차이 등을 통해 표면의 결합구조에 영향을 구조적으로 추정할 수 있었고, 마모시험 등의 강한 외부 하중이 코팅층에 가해질 경우, 마모면에서 미세 경도 와 표면 구조가 변하는 현상을 논하고자 한다[16].

2. 실험방법

STD 11종 (KS) 금형강을 마모시험을 위해 $\phi 30 \times 8$ mm로 가공하여, 열처리 후 질화 및 코팅을 위해 500°C 고온 템퍼링하여 준비하였다. 열처리 후 시험 편을 1 μm 다이아몬드 연마재에 의해 연마하여, 평균조도 Ra 0.03 μm로 유지하도록 제작하였다.

샘플은 질화와 동시에 코팅이 가능한 PECVD 장치에 넣고, 템퍼링온도와 같은 500°C 온도에서 화합물 프리 질화처리와 Si-DLC 코팅을 실시하였다.

이 때 공정조건은 Table 1과 같이 실시하였으며,

TMS 량을 10 - 50 sccm의 유속으로 시험조건에 따라 10 sccm씩 증가시키며 실시하였다. 그 밖에 CH₄, H₂, Ar 가스는 Table 1과 같이 일정한 양을 넣어 코팅 공정을 실시하였다.

코팅된 시험편은 STB 2(KS) 볼 베어링을 상대재로 이용하여 CSEM tribometer 장치에서 마모시험을 실시하였다. 이 때 하중은 10 N, 마모속도는 50 mm/s로 실시하였고, 상대습도는 5%, 30%, 85%로 변화시키면서 시험조건에 따라서 코팅된 시험편의 상대마모시험을 측정하였다.

이 때 낮은 습도의 시험은 건습도 조절이 비교적 용이한 가을철을 택하였고, 장치 주변온도를 18도로 낮춘 후, 마모시험의 챔버 내에 실리카겔을 고르게 펼쳐놓은 상태에서 유지하여 습도가 떨어지도록 분위기를 유지하였다. 해당 습도에 도달된 후 1시간 정도 유지시킨 후 마모시험을 실시하였다.

반대로 85%의 높은 습도는 내부에 물과 솜을 이용하여 표면적을 변화시키면서 해당 습도에 도달되게 하였고, 1시간 정도 유지후 마모시험을 실시하였다.

마모시험후 마모면과 코팅면을 임의로 10 포인트 위치를 선정하여 나노인덴터를 이용하여 경도를 측정하였고, 탄성계수가 포화되는 200 nm 이상의 깊이에서 평균경도를 측정하였다. 마모시험 후 EDX와 XPS에 의해 최 표면층의 성분 및 구조를 분석하였고, Raman spectra장치를 이용하여 마모시험 전 후의 표면 탄소구조변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TMS 첨가량의 변화에 따른 코팅층의 두께 변화를 보여주고 있다. TMS 량이 증가함에 따라 코팅두께가 서서히 얇아지는 것을 알 수 있다.

Table 1. Process parameter of Si-DLC coating

Process	Preparation	Sputtering	Nitriding (interlayer)	DLC Coating
Gas species	-	Ar, H ₂	N ₂ , H ₂	CH ₄ : 100 sccm, TMS: 10 ~ 50 sccm, Ar: 100 sccm, H ₂ : 200 sccm
Pressure (Torr)	4×10^{-3}	10^{-3}	<0.1	2
Time (hr)	1	1	2	2
Temp. (°C)	500	500	500	500
Voltage (V)	-	1000	700	450

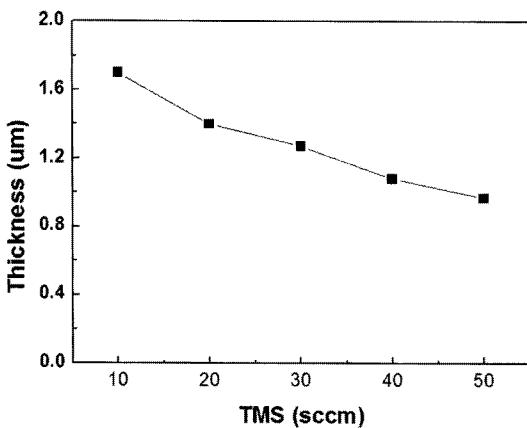


Fig. 1. Variations of Si-DLC thickness with TMS gas flow rate.

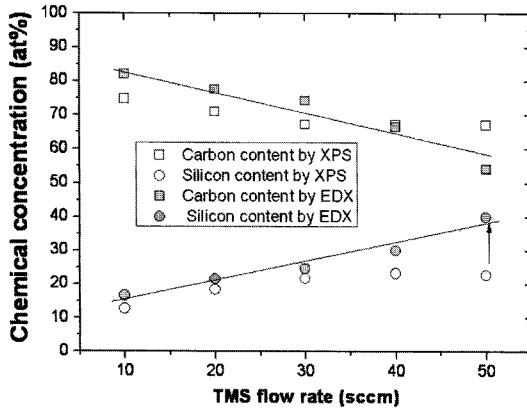


Fig. 2. Variations of chemical compositions of Si-DLC films by XPS and EDX.

Fig. 2는 첨가되는 TMS 양의 변화에 따라 형성된 Si-DLC 코팅층의 실리콘과 탄소량을 XPS와 EDX로 분석한 결과이다. 이 때 최 표면에서 나타나는 실리콘과 탄소의 양의 변화에 있어서 TMS 30 sccm 이상의 분석결과에서 각각의 분석법에 의존 하여 함유량의 차이를 보여주고 있다. EDX에서는 TMS량의 증가에 비례하여 직선적으로 실리콘과 카본양이 증감하는 형태를 보여주고, XPS에 의한 결과는 TMS 30 sccm 이상에서 포화되는 형태를 보여주고 있다.

Fig. 3에서는 습도가 5%, 30%, 85%로 변할 때 마모시험을 실시하면서 얻어지는 마찰계수를 TMS 양의 증가에 따라 관찰한 결과이다. 상대습도 5%인 경우에는 TMS 량에 비례하여 마찰계수가 직선적으

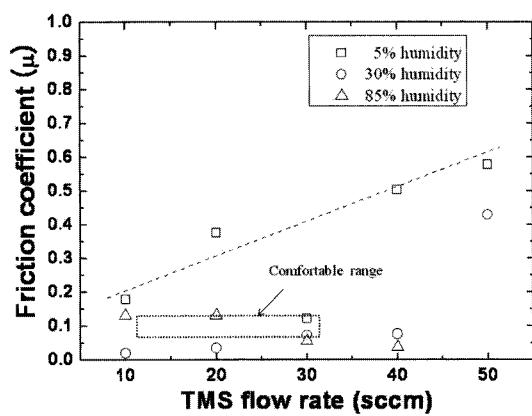


Fig. 3. Variations of friction coefficient vs. TMS gas flow rate with relative humidity.

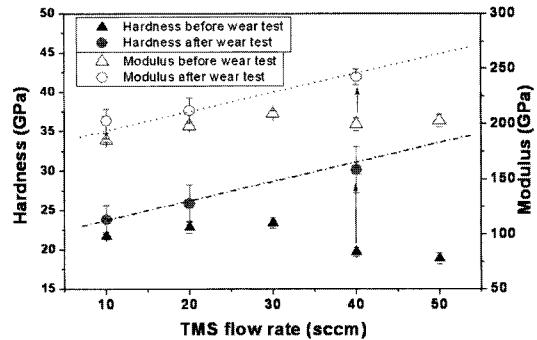


Fig. 4. The results of changing hardness by TMS gas flow rate.

로 증가하는 형태로 나타나는 반면, 30%와 85%의 경우는 TMS 10~30 sccm의 첨가량에 관계없이 0.1 이하의 안정된 마찰계수를 유지하는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 코팅 직 후 표면층에 존재하는 실리콘화합물이 최외각 주변에 존재하는 수분과 반응하여 silanol 구조를 형성하고, silanol 층은 주변의 물분자를 흡착시켜 경계층을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 경계층은 상대재와 마찰시 낮은 마찰계수를 나타낸다[15].

TMS 량의 변화에 따라 측정된 코팅 층의 경도와 탄성계수를 Fig. 4에 표시하였다. 코팅 직 후 탄성계수와 미세경도는 TMS 량의 변화에 따라 23 GPa로 증가하다가 30 sccm을 기점으로 18~20 GPa 정도로 서서히 감소하는 현상을 보이고 있다. 마모시험 후에는 마모시험 면에서 임의로 측정한 경도가 TMS 량에 따라 약간 증가하지만, 30 sccm

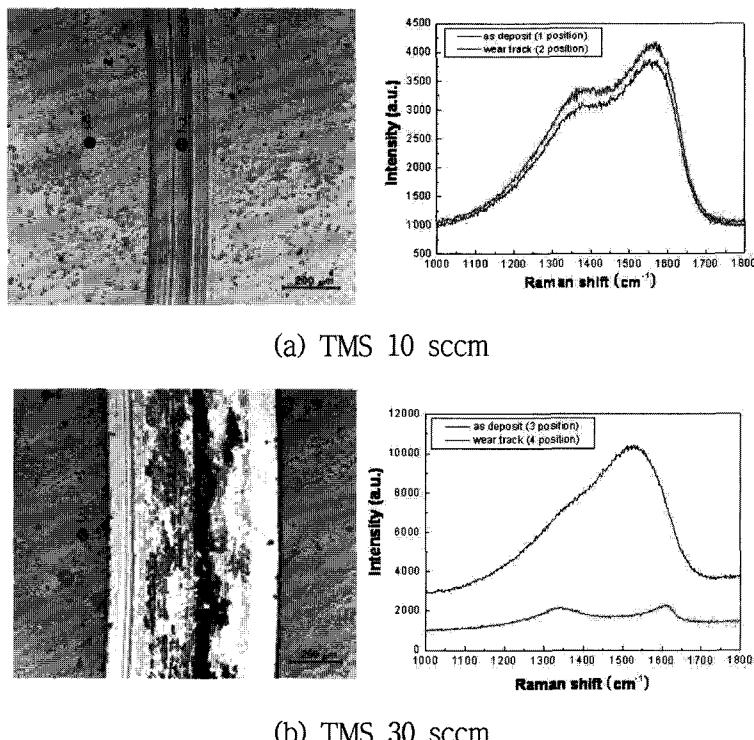


Fig. 5. Analysis results of Raman spectra on the wear track.

이상에서는 코팅 직 후 감소하던 경도 값이 30 GPa 정도까지 직선적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다. TMS 30 sccm과 50 sccm의 경우 장시간 마모 시험으로 마모면의 일정부분에서 바리현상으로 경도 측정이 어려운 문제점이 발생하였다.

이는 실리콘 함유된 TMS 구조가 플라즈마 내에서 반응하여 코팅층 내에서 적층되어 완벽하게 결합구조에 참여하도록 충분한 에너지 전달이 되어야 하지만, 라디칼 형태로 코팅 층의 결합구조에 참여하면서 층 내에 구조를 유지하면서 잔류되는 것으로 판단된다. 이러한 구조는 유리된 결합구조를 유지하면서 코팅 층 내에 존재하기 때문에 성분 분석 결과에 있어서도 결합에너지자를 분석하는 XPS법과 원소의 량을 분석하는 EDX에서 차이를 보이게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 4에서는 유리된 실리콘과 카본이 다량 함유된 코팅 층은 낮은 탄성계수와 경도 값의 관계를 보여주고 있다. 유리된 결합이 많이 포함된 코팅 층은 마모 시험에 의해 가해지는 전단응력에 의해 주변의 불안

전환 결합들과 쉽게 클러스터링 되어 강한 결합구조를 만들게 된다. TMS 량이 증가할수록 그 증가폭이 늘어나는 현상이 이를 뒷받침하는 결과로서 판단된다.

Fig. 5(a)와 (b)는 TMS 첨가량 10 sccm과 30 sccm이 첨가된 코팅층의 마모시험면을 보여주고 있으며, 1과 2의 위치는 각각 마모되지 않은 코팅면과 마모 트랙의 Si-DLC코팅 면을 찾아 Raman 분석으로 측정한 결과를 보여주고 있다.

Fig. 5(b)의 경우 마모트랙이 현격하게 넓어졌고, 마모면에서 잔류하는 DLC 코팅층을 찾아 Raman spectra 분석을 실시하였다. 분석결과 마모전후에 DLC 구조가 변화하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6(a)와 (b)는 TMS 첨가량에 따른 마모시험 전 후 마모 면을 Raman에 의해 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 6(a)의 경우 Si-DLC 코팅 직 후에는 TMS 20 sccm 이상 첨가된 경우 I_D/I_G 의 값이 1.1정도의 비를 나타내며, Ferrari에 따르면 나노 클러스터 형태 혹은 disordered 된 DLC 구조를 보이고 있으나, TMS 량이 증가되는 경우 서서히 낮

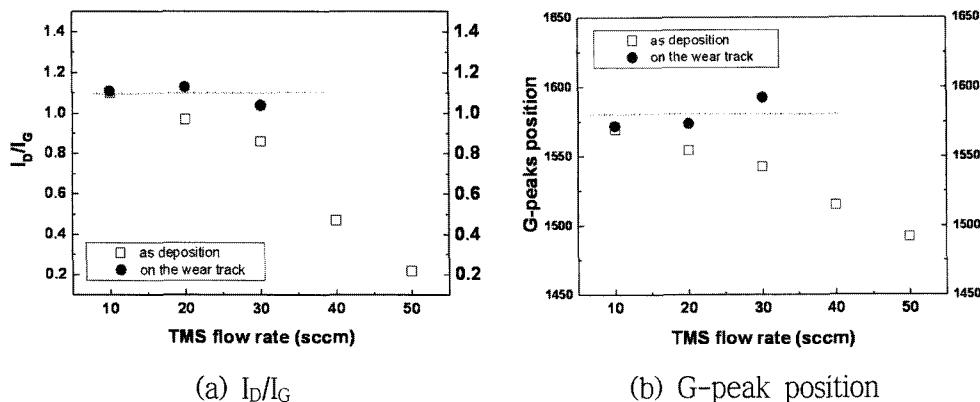


Fig. 6. The variations of I_D/I_G and G-peak position with TMS gas flow rate.

아지다가 50 sccm의 첨가된 경우 0.2 정도로 낮아 족 코팅 막의 형태에 있어서 폴리머 구조를 보이고 있는 것을 알 수 있었다[13].

Fig. 6(b)의 G-peak 위치 측정 결과 TMS 10 sccm에서는 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 로 낮아지는 값을 보이고, TMS 량의 변화에 따라서 $1,500\text{ cm}^{-1}$ 로 낮아지는 값을 보이고 있다. 그러나 마모시험 후에는 Fig. 6(a)의 I_D/I_G 와 (b)의 G-peak 모두에서 포화 값인 1.1과 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 의 값으로 변화되었다.

Kim은 Si-DLC 코팅 시험편의 온도 상승에 따른 내열성 시험 결과를 논하였다[14]. TMS 첨가량에 따라 코팅 층의 경도 상승폭이 달라짐을 설명하였다. 이러한 현상은 Si-DLC 층 내에서 유리된 결합이 열 에너지에 의해 결합구조가 바뀌는 현상으로 설명한 바 있다.

Fig. 4에서 TMS 첨가량 변화에 의한 Si-DLC 막의 마모시험에 있어서 마모면에서 측정된 경도 값의 상승이 관찰되었다. 첨가된 TMS 량이 증가될수록 상승폭이 크게 관찰되었고, 직선적으로 증가하는 형태로 나타났다.

4. 결 론

낮은 마찰계수를 가지는 Si-DLC 코팅을 금형강에 적용시험을 실시하였다. 이 때 500°C 의 온도에서 화합물 프리 질화를 실시하였고, 같은 반응 용기내에서 분위기를 메탄가스와 TMS 가스를 조건별로 투입하여 1~1.7 μm의 Si-DLC 코팅 층을 성막할 수 있

었다. 투입된 TMS 량에 따라서 코팅 층내에 존재하는 실리콘과 탄소의 성분을 측정하였고, EDX와 XPS의 측정 방법에 따라서 그 양의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. TMS 첨가량 증가와 비례하여 Si-DLC 결합 구조에 참여하지 못한 결합(dangling bond)이 성분분석결과에서 차이를 나타내고 있다고 추론할 수 있었다.

또한, 마모시험면과 코팅면의 미세경도를 입의로 측정한 결과 TMS 첨가량이 30 sccm 이상인 경우에 당초 예상했던 것 보다 미세경도 측정시 값이 줄어드는 현상을 관찰할 수 있었으나, 마모시험 후 마모면의 경도 값을 측정한 결과 TMS 40 sccm의 첨가된 경우 당초 예상했던 값인 약 30 GPa의 높은 경도 값을 보이고 있었다.

이는 마모흔 내에서 마모시험시 가해지는 물리적인 힘에 의해 DLC내의 불완전 결합 구조가 화학적인 반응을 촉진하였고, 높은 경도의 막구조를 가지도록 변화된 것으로 추측할 수 있었다.

Si-DLC 코팅 층의 특성은 10~30 sccm 정도의 TMS 량을 첨가하는 경우 높은 표면경도와 습도의 변화에 관계없이 0.05 정도로 낮은 마찰계수를 얻을 수 있었고, 사용 목적과 환경에 따라 응용한다면 상업적으로 경쟁력이 높아 다양한 응용이 기대된다.

참고문헌

- S. S. Camargo Jr. and et al. : Dia. Rel. Mat., 7 (1998) 1155.

2. W-J. Wu and M-H. Hon : Surf. Coat. Tech., **111** (1999) 134.
3. K. Oguri and T. Arai : Thin Solid Films, **208** (1992) 158.
4. H. Mori and H. Tachikawa : Surf. Coat. Tech., **149** (2002) 225.
5. W-J. Wu, T-M. Pai and M-H. Hon : Dia. Rel. Mat., **7** (1998) 1478.
6. Y. Liu and E. I. Meletis : J. Mat. Sci., **32** (1997) 3491.
7. T. Iseki and et al. : Dia. Rel. Mat., **15** (2006) 1004.
8. H. Mori and H. Tachikawa : Surf. Coat. Tech., **149** (2002) 225.
9. K. Nakanishi and et al. : Surf. Coat. Tech., **200** (2006) 4277.
10. M. Ikeyama, S. Nakao, Y. Miyagawa and S. Miyagawa : Surf. Coat. Tech., **191** (2005) 38.
11. A. Erdemir : Tribology Int., **38** (2005) 249.
12. R. L. DeRosa, P. A. Schader, and J. E. Shelby : J. of Non-Cryst. Sol. **331** (2003) 32.
13. A. C. Ferrari and J. Robertson : Phys. Rev. B, **61**(20), (2000) 14095.
14. 김상권, 김성완 : 실리콘 함유 DLC 박막의 내열특성, 열처리공학회지, **23**(2) (2010) 83-89.
15. S. G. Kim and et al. : J. Kor. Phys. Soc., **54** (2009) 1228.
16. S. J. Park, K. R. Lee and D. H. Ko : Tribology Int., **37** (2004) 913.
17. D. S. Kim, T. E. Fischer and B. Gallois : Surf. Coat. Tech., **49** (1991) 537.
18. W. J. Yang and et al. : Surf. Coat. Tech., **194** (2005) 128.