

전기철도 집전판 응용을 위한 Ti 나노금속 함량에 따른 나노결정 탄소박막의 물리적, 전기적 특성

Physical and Electrical Properties of Nanocrystalline Carbon Films Prepared with Ti Concentration for Contact Strip Application of Electric Railway

박 용 섭[†] · 정 호 성* · 박 철 민**
(Yong Seob Park · Ho-Sung Jung · Chulmin Park)

Abstract - In this work, we have fabricated the nanocrystalline carbon films by using unbalanced magnetron sputtering method with graphite and Ti targets for contact strip application of electrical railway. The power density of graphite target was fixed and the power density was increased for the increase of Ti concentration in TiC films. We investigated the hardness, surface roughness, contact angle, resistivity, HRTEM and XPS of TiC films with Ti concentration. The hardness and resistivity were improved with increasing Ti concentration. These results indicate that the improvement of hardness and resistivity is related to the increase of sp² clusters in TiC films.

Key Words : Contact strip of railway, Magnetron sputtering, Hardness, Contact angle, Surface roughness, Resistivity

1. 서 론

최근 전이금속 질화물과 탄화물, 다이아몬드와 수소함유 비정질 탄소(다이아몬드상 카본), 질화붕소등은 경질 코팅 박막의 재료로 잘 알려져 있다. 이들 경질재료는 높은 경도와 내마모, 윤활 특성을 갖춘 재료를 말하지만 현재 광학, 광전, 의료, 자동차, 철도를 비롯한 교통시스템 분야에서 기능성 코팅 분야로 그 개념이 확대되고 있다. 특히 다이아몬드상 카본은 기상 합성 박막재료 중에서 가장 낮은 마찰계수와 뛰어난 내마모성을 바탕으로 자동차 관련 슬라이딩 부품의 마찰 마모의 특성을 개선하기 위하여 가장 많이 응용되어졌다 [1-3]. 그러나 이러한 특성에도 불구하고 전기적으로 절연 특성을 가지고 있어 다른 분야에 응용하기에는 다소 어려움을 가지고 있다. 그러나 현재 스퍼터등의 물리기상증착법에 의하여 제작된 탄소박막은 내마모성, 낮은 마찰계수, 우수한 경도등 기존에 화학기상증착법에 의해 제작된 탄소박막의 특성들을 보완할 수 있다. 또한 물리기상증착에 탄소박막은 응용 분야에 따라 다양하게 제작되어 그 활용분야가 더욱 넓다.

본 연구에서는 철도시스템 내에 전기적으로 전도성을 지니고 내마모성과 낮은 마찰계수의 특성을 유지해야하는 펜타그래프(Pentagraph)[4]에 응용을 하기 위하여 비대칭 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 Ti가 포함된 기능성 나노결정 탄소박막을 제작하고 그 특성을 확인하고자 한다. TiC(탄화

티타늄)등의 나노 복합 재료는 내마모 저마찰 코팅을 위한 소재로써 PVD법에 의해 경도와 마모특성을 향상시킬수 있다. 특히 TiC 박막내에 탄소량과 티타늄의 비율에 의해 마찰 특성은 많은 차이를 보이기 때문에, 본 연구에서 고강도 내마모 저마찰 특성을 나타내는 조건을 찾기 위하여 Ti 함유량에 따른 TiC 박막을 제작하고 제작된 박막의 물리적, 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

Ti가 도핑된 TiC 박막을 증착하기 위하여 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였다. TiC 박막을 증착하기 위하여 실리콘 기판을 사용하였으며, 기판은 증류수, 에탄올, 아세톤을 순차적으로 사용하여 초음파 세척하였다. 4인치 흑연(graphite)과 4인치 티타늄(Ti)을 타겟으로 사용하였고, 타겟과 기판사이의 거리는 6 cm를 유지하였다. 박막 증착전 스퍼터의 초기 진공도는 5.0×10^{-6} Torr이고, 아르곤을 30 sccm을 주입하여 작업진공도는 2×10^{-3} Torr를 유지하였다. 기판의 회전속도는 20 rpm을 유지하였고 상온에서 TiC 박막을 증착하였다. 증착전 타겟에 존재하는 불순물과 산화막을 제거하기 위하여 아르곤 플라즈마를 이용하여 5 분동안 pre-sputtering을 실시하였으며, TiC 박막을 증착하기 위하여 흑연 타겟의 파워밀도는 30 W/cm^2 로 고정하였으며, 티타늄 타겟 밀도를 조절하여 TiC 박막내에 티타늄의 비율을 조절하였다. 또한 TiC 박막의 증착율과 스퍼터링 효과를 증가시키기 위하여 -100 V의 기판 바이어스를 인가하였고, TiC 박막은 200 nm로 증착하였다.

증착되어진 TiC 박막의 미세구조는 X-ray photoelectron spectroscopy [XPS; VG MICROTOECH, ESCA-2000]와

[†] 교신저자, 정희원 : 조선이공대학교 광전자정보과 교수

E-mail : yongspark@cst.ac.kr

* 정희원 : 한국철도기술연구원 책임연구원

** 정희원 : 한국철도기술연구원 연구원

접수일자 : 2012년 4월 30일

최종완료 : 2012년 9월 14일

Transmission electron microscope (TEM)로 분석하였고, 박막의 단면과 표면특성은 field emission scanning electron microscopy [FESEM: JEOL JSM-6700F], Atomic force microscopy [AFM; Seiko, SPA-400], 접촉각(Contact angle)등을 이용하여 확인하였고, 전기적 특성은 Hall effect measurement [ECOPIA, HMS-3000]이용하여 분석하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 Ti 함량에 따른 TiC 박막의 구조적, 물리적, 전기적 특성들을 고찰하였다. Ti의 도핑 함량을 조절하기 위해 Ti 타겟의 전력밀도를 조절하였다. Ti의 전력밀도는 0.5 W/cm²에서 5.0 W/cm² 까지 조절하였으며, 그림 1은 Ti 타겟 전력밀도의 증가에 따라 제작되어진 TiC 박막내에 Ti의 도핑양을 나타낸다. TiC 박막 내에 Ti의 양은 2.3%에서 21.2%까지 증가하였다. 비대칭 마그네트론 스퍼터의 기관 회전 시스템에 의해 Ti 타겟과워 밀도의 증가는 플라즈마 내에 이온들의 스퍼터링을 향상시키기 때문에 기관에 도달되어지는 Ti의 양을 향상시키고 증착물을 증가시키는 역할을 한다.

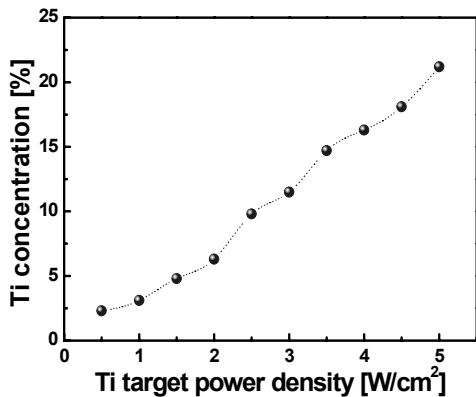


그림 1 Ti 파워 타겟밀도 증가에 따른 Ti 농도의 변화
 Fig. 1 The variation of Ti concentration with increasing Ti power target density.

그림 2은 Ti 도핑 양에 따라 제작되어진 TiC 박막의 XPS 스펙트라에서 C1s 피크의 강도와 위치 변화를 보여준다. 스펙트라에서 보듯이 TiC 박막에서 주 피크인 sp² 탄소 결합은 거의 284.4 eV에서 위치하였으며, sp³ 탄소 결합은 285.1 eV에서 위치하였다. 또한 주 피크의 스펙트럼의 강도는 증가하였으며, sp² 탄소 결합의 강도는 더욱 증가하였다. 이러한 결과는 탄소박막이 증착되는 동안 Ti의 도핑양의 증가는 박막내에 sp² 탄소 결합 비율을 증가시키는 것을 의미하며, sp² 탄소결합 클러스터의 형성과 관계되어진다. 그러나, Ti 도핑양이 11.5% 이상 증가하게 되면 주 피크의 강도가 감소하며 높은 결합 에너지로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 박막내에 많은 양의 Ti의 도핑으로 인한 Ti-C 결합의 형성이 증가하기 때문이며 sp² 탄소결합 비율이 감소하는 것을 의미한다[5,6].

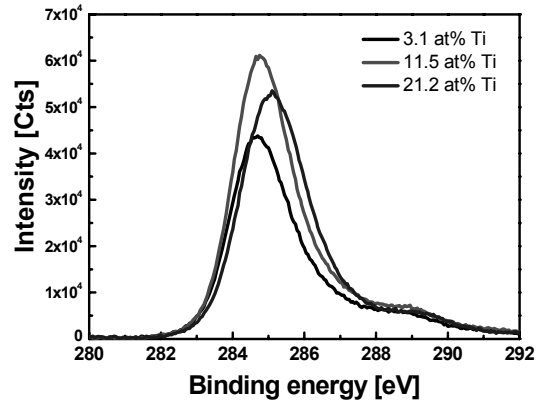


그림 2 다양한 Ti 농도에 따른 TiC 박막의 C1s XPS 스펙트라
 Fig. 2 C1s XPS spectra of TiC thin films prepared with various Ti concentrations.

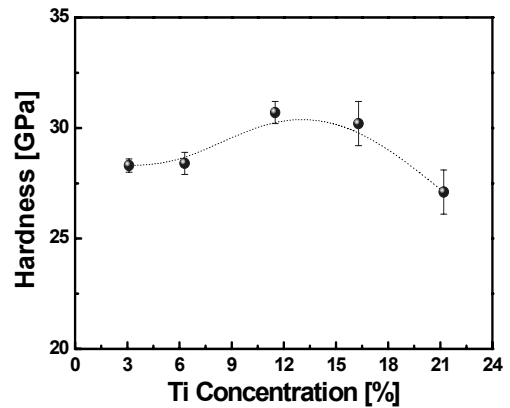


그림 3 Ti 농도에 따른 TiC 박막의 경도 특성
 Fig. 3 Hardness of TiC films as a function of Ti concentration.

그림 3는 Ti 도핑양에 따라 제작되어진 TiC 박막의 경도 특성을 나타낸다. TiC 박막의 경도는Ti의 도핑양이 11.2%까지 증가할때까지 다소 증가하였고 최대값은 30.7 GPa이다. 그러나 TiC 박막내에 Ti의 도핑양이 21.2%까지 더 증가함에 따라 박막의 경도는 Ti가 거의 도핑되지 않았을때보다 다소 감소하였다. 이러한 결과는 박막내에 존재하는 sp² 탄소 결합 비율, 즉 sp² 탄소결합 클러스터의 형성과 관련이 있으며 이는 경도가 증가하는데 중요한 역할을 한다. 그러나 TiC 박막내에 Ti의 도핑양이 11.2% 이상 증가하게 되면 많아진 Ti 금속 양이 탄소결합 클러스터 형성을 방해하기 때문에 박막의 경도가 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 적절한 Ti의 도핑 양은 TiC 박막 내에서 비정질 구조내에 나노결정 구조를 구성하여 경도를 향상시키는 역할을 하지만 TiC 박막내에 많은 Ti의 양은 박막이 금속 박막이 증착하는 조건처럼 grain의 수가 증가하게 되고 기동모양처럼 박막이 형성되어지기 때문에 박막의 경도가 다소 감소되어지는 것이라 판단되어진다[7,8].

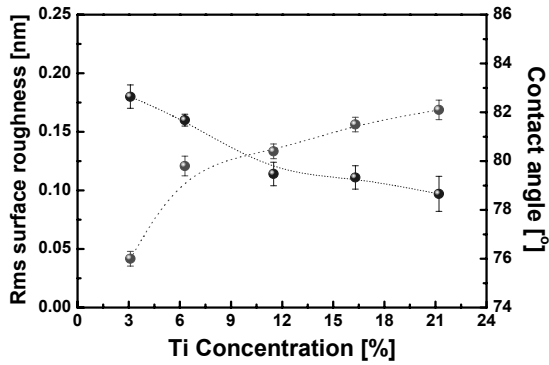


그림 4 Ti 농도에 따른 TiC 박막의 Rms 표면거칠기와 접촉각 특성의 변화

Fig. 4 Rms surface roughness and contact angle variations of TiC films as a function of Ti concentration.

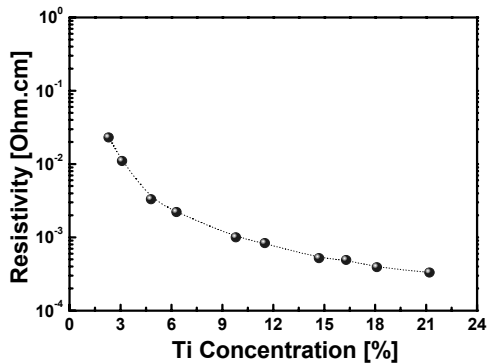


그림 5 Ti 농도에 따른 TiC 박막의 비저항 특성

Fig. 5 Resistivity of TiC films as a function of Ti concentration.

그림 4은 Ti 도핑양에 따라 제작되어진 TiC 박막의 표면 거칠기와 표면 접촉각 특성을 나타낸다. TiC 박막의 rms 표면거칠기 값은 Ti 도핑양의 증가에 따라 0.18 nm에서 0.097 nm까지 감소하였다. 결과를 수치적으로 보았을때 TiC 박막은 매우 부드러운 표면을 가지고 있으며 아주 낮은 값의 rms 표면 거칠기 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Ti 타겟 전력밀도가 증가함에 따라 플라즈마 내에 이온들이 더욱 활발하게 기판에 도달되어 기판 주위에서 충돌이 증가되었기 때문이다. 탄소 박막내에 Ti 도핑은 탄소박막의 표면 거칠기 특성을 향상시키는 중요한 금속 물질이며, 또한 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 스퍼터링 시 플라즈마 밀도, 회전기판 시스템, 음의 기판바이어스 등 다양한 스퍼터링 조건에 의해 더욱 부드러운 표면 특성을 나타낸 것이라고 판단되어진다. 또한 Ti 도핑에 따라 TiC 박막의 접촉각 값은 76°에서 82°까지 증가하였다. Ti 도핑은 박막의 표면에너지를 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단되어지는데, 이는 XPS 분석결과에서 보듯이 박막 표면에서 증가되어진 Ti 양에 의해 Ti-C 결합 비율이 증가된 것을 확인할 수가 있으며, 이러한 이유로 박막 표면에서 탄소간 결합 비율보다 금속-탄소 결합 비율의 증가가 소수성 표면을 야기하는 원인임을 확인할 수 있다.

그림 5는 Ti 도핑에 따라 제작되어진 TiC 박막의 비저항 특성을 나타낸다. TiC 박막의 비저항 값은 Ti 양이 증가함에 따라 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하였다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치로 증착되어진 탄소박막은 sp^2 탄소결합 클러스터를 포함하는 나노결정 구조를 가지고 있기 때문에 낮은 비저항 값을 나타낸다. 이 박막내에 Ti 금속을 도핑하면 금속의 특성이 반영되어 더 낮은 값의 비저항 값을 나타낸다. 결론적으로 Ti 도핑 양이 적은 경우 TiC 박막내에 나노 결정의 형성이 박막의 전도성을 향상시키는 역할을 하며, Ti 도핑 양이 많을 경우 박막내에 Ti 금속과 TiC 복합상의 축적으로 인하여 금속 요소가 전도성을 증가시키는 요인으로 판단되어진다.

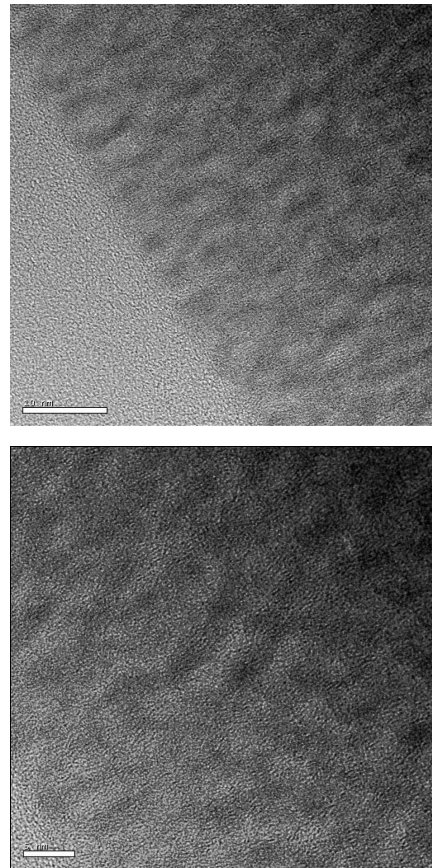


그림 6 11.5%의 Ti 농도에서 제작된 TiC 박막의 HRTEM 미세 구조 이미지

Fig. 6 HRTEM micrographs of TiC film prepared at the 11.5% Ti concentration.

그림 6는 미세구조를 고찰하기 위하여 Ti가 11.5% 포함되어 있는 TiC 박막의 TEM 분석을 행하였다. TEM 이미지에서 보듯이 TiC 박막 내에는 비정질 구조 내에 5 nm 크기의 나노결정 클러스터가 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다[6-8]. Ti 도핑양이 적은 경우 박막 내에서 확인되어지는 나노 결정 클러스터는 탄소의 sp^2 결합이 증가하여 형성된 것이며 Ti 도핑양이 증가함에 따라 Ti 금속이 탄소가 나노 크기로 결정화 되는 것을 돕는 씨앗 역할을 하는 것으로 판단되어진다.

3. 결 론

본 연구에서는 전기철도 집전판 펜타그래프에 나노결정 탄소 소재를 응용하기 위하여 Ti 가 도핑되어진 탄소 박막, 즉 TiC 박막의 특성에 대하여 고찰하였으며, Ti의 함량이 탄소박막의 물리적, 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. TiC 박막은 흑연과 Ti 타겟이 부착된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였으며, TiC 박막내에 Ti 함량을 조절하기 위하여 Ti 타겟의 전력밀도를 조절하였다. Ti 파워밀도가 증가함에 따라 TiC 박막내에 Ti의 함량이 2.3%에서 21.2%까지 증가하였다. TiC 박막내에는 Ti의 도핑양이 11.5% 까지 증가함에 따라 sp^2 탄소결합 비율이 증가하였는데 이는 sp^2 탄소 결합 클러스터와 관련되어진다. 그러나, Ti의 도핑양이 11.5%이상 증가하게 되면 박막내에 sp^2 결합 비율이 줄어드는데 이는 Ti-C 결합의 증가와 관련이 있다. 이러한 결과는 경도 특성과 연관되어지며 11.5%의 Ti 함량에서 가장 높은 경도 값을 얻을 수 있다. 또한 TiC 박막의 표면은 Ti의 함량이 증가함에 따라 부드러움 표면 특성이 나타났고, 소수 특성이 향상되었다. 전기적 비저항 특성은 Ti 함량 증가에 의해 전도 특성이 향상되어지는 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 전기철도 집전판 펜타그래프에 응용을 위하여 TiC 박막내에 포함되어지는 Ti의 함량을 최적화하여 물리적 특성과 표면 특성 그리고 전기적 특성을 조절해야 한다고 판단되어진다.

참 고 문 헌

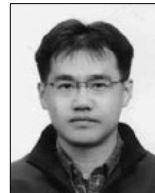
- [1] T.C.S. Vandeveld, K. Vandierendonck, M. Van Stappen, W. Du Mong, P. Perremans, Surface and Coatings Technology 113 pp 80, 1999.
- [2] M. Kalin, J. Viz'intin, Tribology International 39 (2006) 1060.
- [3] N. Yao, A. G. Evans, C. V. Cooper, Surface and Coatings Technology 179 pp. 306, 2004.
- [4] T. Ding, G. X. Chen, J. Bu, W. H. Zhang, Wear 271, pp 1629, 2011.
- [5] Y. Wang, J. Wang, G. Zhang, L. Wang, P. Yan, Surface & Coatings Technology 206 pp. 3299, 2012.
- [6] G. Zhang, B. Li, B. Jiang, F. Yan, D. Chen, Applied Surface Science 255 pp. 8788, 2009.
- [7] Y. T. Pei, D. Galvan, J. Th. M. De Hosson, C. Strondl, Journal of the European Ceramic Society 26 pp. 565, 2006.
- [8] J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. D. Sproul, Thin Solid Films 517 pp. 1131, 2008.

저 자 소 개



박 용 섭 (朴 鎔 燮)

1977년 2월 18일생.
2008년 성균관대학교 전자전기공학과 졸업(공학박사), 현재 조선이공대학교 광전자정보과 교수
Tel : 062-230-8402
Fax : 062-230-8444
E-mail : yongspark@cst.ac.kr



정 호 성 (鄭 濼 聖)

1971년 10월 4일생.
1998년 성균관대학교 전기공학과 졸업(공학석사), 2002년 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부 졸업(공학박사), 현재 한국철도기술연구원
Tel : 031-460-5116
Fax : 031-460-5459
E-mail : hsjung@krri.re.kr



박 철 민 (朴 哲 民)

1976년 10월 9일생.
2004년 성균관대학교 전기전자컴퓨터 공학부 졸업(공학석사), 현재 한국철도기술연구원
Tel : 031-460-5499
Fax : 031-460-5289
E-mail : cmpark@krri.re.kr