



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0092577

(43) 공개일자 2015년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)

C01B 31/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0013118

(22) 출원일자 2014년02월05일

심사청구일자 2014년02월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

임대순

서울특별시 강남구 선릉로 7 201-145(개포동, 주공아파트)

이용석

대구광역시 서구 평리로 320 A동 402호(내당동, 태양골드타운)

정민균

서울특별시 송파구 백제고분로44길 13-14 101호 (송파동, 청우빌라트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

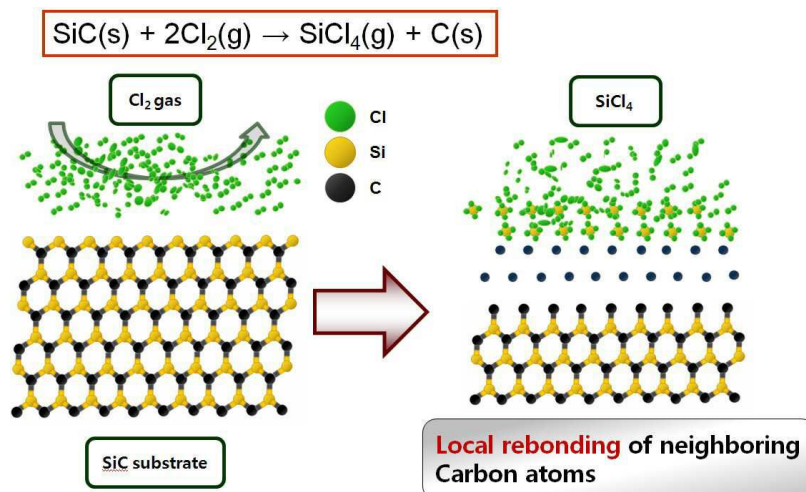
(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리를 통한 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드를 포함하는 탄소막

(57) 요약

본 발명은 플라즈마 처리를 통한 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 제조방법에 관한 것으로 이에 따르면, 탄화물 세라믹스를 고온에서 할로젠 가스와 반응시켜 제조된 탄소막(CDC)은 OLC(onion like carbon), 그래파이트, CNT(carbon nano tube)의 나노 결정 구조를 갖는다. 이에 의해 제조된 탄소막(CDC)은 기재와의 밀착력은 높으나, 공극의 발생으로 경도 및 마찰특성이 저하되는 문제가 있으므로 플라즈마 처리하여 상기 탄소막(CDC) 내에 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조가 생성되므로 내마모성, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있다.

따라서, 본 공정을 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 고분자 물질의 코팅 혹은 탄소계 열 물질의 코팅과 같이 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히, 우수한 기계적 특성이 요구되는 슬라이딩 부품, 피스톤 링 및 압축기의 베인과 같은 기계 부품의 코팅에 적합하다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

I) 탄화물 세라믹스에 할로젠 가스를 주입하고 반응시켜 탄화물 세라믹스로부터 유도된 탄소막(CDC)을 제조하는 단계,

II) 상기 탄소막(CDC)에 수소 가스를 주입하여 잔류 염기화합물을 제거하는 단계, 및

III) 상기 탄소막의 표면을 플라즈마로 처리하여 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막을 형성하는 단계.;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄화물 세라믹스는 MexCy인 것을 특징으로 하고, 보다 더 바람직하게는 SiC, TiC, WC, FexCy 및 BC로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이상인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

기 할로젠 가스는 염소가스, 불소가스, 브롬가스 및 요오드가스인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

기 I 단계는 500~1500℃ 온도에서 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 두께는 20 내지 40 μm 인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 III 단계에서 플라즈마는 RF 바이어스 전압을 인가하고, 상기 인가되는 RF 바이어스 전압은 200~1000 W인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 III 단계에서 플라즈마는 1~1000 mTorr 압력하에서 500~1500 ℃온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 III 단계에서 플라즈마는 1.5 내지 16 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막의 두께는 20 내지 40 μm 인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막.

청구항 11

제9항에 있어서,

나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막은 마찰계수가 0.11 내지 0.18인 것을 특징으로 하는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 플라즈마 처리를 통한 나노 결정 다이아몬드(NCD ; nano crystalline diamond)가 포함된 탄소막의 제조방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 탄화물 세라믹으로부터 유도된 탄소막을 플라즈마로 처리하여 다이아몬드 나노 결정 구조를 생성함으로써 내마모성, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성 등을 향상시킬 수 있는 나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막을 제조하는 방법 및 이를 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)를 포함하는 탄소막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

고강도, 경량화와 같은 우수한 성능을 갖는 세라믹 재료들은 최근 각종 산업분야에 이용되는 기계부품 재료로 각광받아 왔으나, 각 기계간의 접촉에 의한 마모 및 마찰로 수명이 단축되는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 탄소계열의 코팅 기술이 개발되어 왔다. 이들 중 탄화물 세라믹으로부터 유도된 탄소막(CDC ; carbide dericed carbon) 코팅은 탄화물 세라믹에 할로젠 가스를 고온에서 반응시켜 표면에 탄소막을 형성하는 기술로, 표면의 우수한 저마찰 내마모 특성을 나타내나, 탄화물 세라믹 내부의 금속원자 추출을 통해 탄소층을 형성하기 때문에 공극(pore)이 형성되어 마찰 특성이 저하되고, 탄소막의 강도가 약해져 내구성 및 신뢰성에 문제점이 있다. (특허 문헌 1)

[0003]

한편, 다이아몬드상 탄소막(DLC ; diamond like carbon)은 경도와 마찰 특성이 우수하고, 저온 공정이 가능하다는 장점이 있으나, 기재와의 접착과 결합력이 낮아 박리가 발생할 수 있고, 막의 성장속도가 매우 느리며, 제조공정이 복잡하며 생산단가가 비싸다는 단점이 존재한다.

[0004]

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 탄소나노튜브와 카바이드 화합물을 할로젠족 원소 함유 기체와 반응시켜 혼성 복합체를 제조하는 기술이 공지되어 있으나, 이는 기계적 표면 특성이 낮고, 금속 원자의 추출로 인한 공극이 발생하므로 다이아몬드상 탄소막(DLC)에 비해 조도가 좋지 않고 경도가 낮다는 문제점이 존재한다(특허 문헌 2).

[0005]

따라서, 다이아몬드상 탄소막(DLC)의 단점인 금속 기재와의 밀착성과 공정시간을 개선하기 위해 금속 기재 표면을 수소 플라즈마 및 질소 플라즈마로 전처리하여 질소화시킨 다음 플라즈마 화학 기상 증착법(PECVD)으로 다이아몬드형 탄소막(DLC)을 형성하는 기술이 공지 되어 있으나, (특허 문헌 3) 여전히 밀착력과 수명 좋지 않고, 제조공정이 복잡하여 제어에 어려움이 있다는 문제점이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1. 일본공개특허 제2010-138450호
(특허문헌 0002) 특허 문헌 2. 일본공개특허 제2008-542184호
(특허문헌 0003) 특허 문헌 3. 한국공개특허 제2008-0099624호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 탄화물 세라믹으로부터 유도된 탄소막을 플라즈마 처리를 통해 다이아몬드 나노 결정 구조를 갖도록 함으로써, 내마모성, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있는 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 제조하는 방법 및 이를 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)를 포함한 탄소막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 목적은 아래 단계들을 포함하는 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 제조방법을 제공 하는 것이다.
- [0009] I) 탄화물 세라믹스에 할로젠 가스를 주입하고 반응시켜 탄화물 세라믹스로부터 유도된 탄소막(CDC)을 제조하는 단계,
- [0010] II) 상기 탄소막(CDC)에 수소 가스를 주입하여 잔류 염기화합물을 제거하는 단계, 및
- [0011] III) 상기 탄소막의 표면을 플라즈마로 처리하여 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 형성하는 단계.
- [0012] 상기 탄화물 세라믹스는 Me_xC_y 인 것을 특징으로 하고, 보다 더 바람직하게는 SiC, TiC, WC, Fe_xC_y 및 BC로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 이상인 것으로 상기 x와 y는 2-6의 정수이다.
- [0013] 상기 할로젠 가스는 염소가스, 불소가스, 브롬가스 및 요오드가스인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 I 단계는 500~1500℃ 온도에서 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께는 20 내지 40 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 III 단계에서 플라즈마는 RF 바이어스 전압을 인가하고, 상기 인가되는 RF 바이어스 전압은 1~450 W인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 III 단계에서 플라즈마는 1~100 Torr 압력 하에서 500~1500 ℃온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 III 단계에서 플라즈마는 1.5 내지 18 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 따라 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 제공 하는 것이다.
- [0020] 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께는 20 내지 40 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막은 마찰계수가 0.11 내지 0.18인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 탄화물 세라믹스를 고온에서 할로젠 가스와 반응시켜 제조된 탄소막(CDC)은 OLC(onion like carbon), 그래파이트, CNT(carbon nano tube)의 나노 결정 구조를 갖는다. 이에 의해 제조된 탄소막(CDC)은 기재와의 밀착력은 높으나, 공극의 발생으로 경도 및 마찰특성이 저하되는 문제가 있으나, 본 발명에 따라 플라즈마로 처리하면 상기 탄소막(CDC) 내에 다이아몬드 나노 결정 구조가 생성되므로 내마모성, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성을 향상시킬 수 있다.

[0023] 따라서, 본 발명을 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 고분자 물질의 코팅 혹은 탄소계 열 물질의 코팅과 같이 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히, 우수한 기계적 특성이 요구되는 슬라이딩 부품, 피스톤 링 및 압축기의 베인과 같은 기계 부품의 코팅에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 탄화물 세라믹으로부터 유도된 탄소막(CDC)을 제조하는 과정을 나타낸 예시도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 탄화물 세라믹으로부터 유도된 탄소막(CDC)의 구조를 나타낸 개략도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 튜브형 전기로의 개략도이다.
 도 4는 본 발명에 따른 플라즈마 장치를 나타낸 개략도이다.
 도 5는 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 표면을 측정된 SEM 사진이다.
 도 6은 실시예 1로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 표면을 측정된 SEM 사진이다.
 도 7은 실시예 1로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막, 도 8은 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막, 도 9는 실시예 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막 각각의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.
 도 10은 실시예 1 내지 3의 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께를 나타낸 그래프이다.
 도 11은 실시예 1, 2 및 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막 및 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)을 라만 스펙트럼으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 12은 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 TEM 사진이다.
 도 13은 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 입자를 점차 확대하여 촬영한 TEM 사진이다.
 도 14는 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)의 SAED 패턴사진이다.
 도 15는 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막과 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 마찰계수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 실시예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0026] 본 발명의 일 측면은 I) 탄화물 세라믹스에 할로젠 가스를 주입하고 반응시켜 탄소막(CDC)을 제조하는 단계; II) 상기 탄소막(CDC)의 표면을 플라즈마로 처리하여 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 형성하는 단계;를 포함하는 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 제조방법에 관한 것이다.

[0027] 보다 구체적으로 상기 제조방법을 설명하자면, 우선, 탄화물 세라믹스에 할로젠 가스를 주입하여 반응시키면 탄화물 세라믹스 표면에 탄소막(CDC, carbide derived carbon, 이하 탄소막(CDC)이라고 한다.)이 형성된다.

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 탄소막(CDC)의 제조과정을 나타낸 개략도고, 도 2는 본 발명에 따라 제조된 탄화물 세라믹스 표면에 형성된 탄소막(CDC) 구조를 나타낸 개략도이며, 도 3은 본 발명에 따른 탄소막(CDC)를 제조하기 위한 전기로를 나타낸 개략도로, 이에 따르면 SiC와 염소가스가 고온에서 반응하게 되면 SiCl₄가 CCl₄보다 열역학적으로 안정하므로 아래 [반응식 1]과 같은 반응이 진행된다.

[0029] [반응식 1]

[0030]
$$\text{SiC(s)} + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{C(s)}$$

[0031] 보다 구체적으로, SiCl₄는 가스 상태로 제거되고 표면에 탄소막(CDC)이 형성된다. 또한, Cl₂가스는 탄소막 내부로 확산되어 탄소막 내에 있는 Si 원자를 추출하고, 이러한 연속적인 공정에 의해 반응시간이 증가함에 따라 탄소막의 두께는 증가하게 된다.

- [0032] 상기 탄화물 세라믹스는 Me_xC_y 인 것을 특징으로 하고, 상기 Me_xC_y 는 SiC, TiC, WC, Fe_xC_y , BC 및 이들의 합금으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것으로서 상기 x와 y는 2~6의 정수일 수 있다.
- [0033] 상기 탄화물 세라믹스는 단결정, 다결정, 소결체 및 혼합 소결체를 모두 포함할 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 할로젠 가스는 주기율표상 할로젠 족에 속하는 원소들이 가스로 존재하는 경우라면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만, 바람직하게는 염소가스, 불소가스, 브롬가스 및 요오드가스로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 것을 포함하여 이루어지는 것일 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 탄화물 세라믹스 탄소층을 제조하는 단계에서 기체의 농도 조절을 위하여 아르곤, 질소 및 헬륨으로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 가스를 첨가할 수 있다.
- [0036] 상기 할로젠 가스의 농도는 0.1~10 부피%인 것이 바람직한데, 할로젠 가스의 농도가 0.1 부피% 미만이면 상기 반응 시간이 지나치게 길어질 수 있어 바람직하지 않고, 상기 할로젠 가스의 농도가 10 부피%를 초과하는 경우에는 금속원자 추출 후 잔류한 탄소 원자의 재결합이 힘들어 공극이 크게 증가한다는 문제가 발생할 수 있다.
- [0037] 또한 상기 탄소층의 결정성 향상을 위하여 수소 가스를 첨가할 수도 있다.
- [0038] 상기 I 단계에서 반응 온도는 500~1,500℃인 것이 바람직한데, 상기 온도가 500 ℃ 미만이면 충분한 반응이 수행될 수 없어 바람직하지 않고, 상기 반응 온도가 1,500℃를 초과하면 지나치게 높은 온도로 인해 탄소층의 물리적 또는 화학적 변화를 야기할 수 있으므로 바람직하지 않다. 특히 본 발명에 사용되는 탄화물 세라믹스가 어떤 것인지에 따라 상기 온도에 차이가 있을 수 있다.
- [0039] 일례로 SiC인 경우 850~1500℃인 것이 바람직하고, TiC인 경우 350~1200℃인 것이 바람직한데, 이는 탄화물 세라믹스의 종류에 따라 반응 가능 온도가 다르기 때문이다.
- [0040] 상술한 바와 같이, 탄화물 세라믹스 표면에 탄소막을 형성하는 과정에서 상기 할로젠 가스를 주입하면 두꺼운 두께를 달성하면서도 표면이 박리되는 현상을 방지할 수 있는 탄소막의 형성이 가능하다.
- [0041] 상기 I 단계에서 할로젠 가스를 주입하여 이루어지는 반응 시간은 0.5~10 시간인 것이 바람직하다. 상기 반응 시간이 0.5 시간 미만이면 제조되는 탄소막(CDC)의 두께가 충분히 형성되지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 반응 시간이 10 시간을 초과하게 되면 결정이 지나치게 성장되어 탄소막의 기본적인 물리적 화학적 성질에 변화를 줄 수 있음과 동시에 공극 감소로 인해 반응 가스의 침투가 어려워지고 코팅층 형성 속도가 느려지게 되어 바람직하지 않다. 또한, 지나치게 많은 시간 및 제조비용을 소비하는 것이 되어 비효율적이므로 바람직하지 않다.
- [0042] 상기 탄소막(CDC)은 1~100 nm 크기의 그래파이트, CNT(carbon nano tube) 및 OLC(onion like carbon)로 이루어지는 군 중에서 선택된 어느 하나 이상의 구조를 가지는 탄소 결정체를 포함할 수 있다.
- [0043] 다만, 이러한 경우 상기 탄소막 내에서 금속 원자가 분해되어 이탈되기 때문에 공극(pore)이 형성될 수 있는데, 공극의 발생으로 인해 탄소막의 전체적인 경도를 떨어뜨리고, 내구성, 신뢰성 및 마찰 특성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0044] 이후, 상술한 문제를 해결하고 마찰계수와 같은 기계적인 물성의 향상을 도모하기 위해 본 발명은 상기 탄소막(CDC)을 플라즈마 처리하여 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조를 포함한 탄소막을 제조한다.
- [0045] 도 4는 본 발명에 따른 플라즈마 처리 장치를 나타낸 개략도로, 이에 따르면, 상기 탄소막(CDC)에 RF 바이어스 전압을 인가하여 1.5 내지 18 시간 동안 플라즈마를 생성 유지함으로써, 상기 플라즈마 내에서 화학적 반응을 일으켜 기재 표면을 활성화(에칭)하는 동시에 유기세정에 의해 처리하지 못한 탄소막(CDC) 표면의 잔류 유기물을 제거(크리닝)하게 된다.
- [0046] 여기서 플라즈마 처리 시간이 1.5 미만이면 탄소막(CDC)에 다이아몬드 나노 결정 구조를 충분히 생성할 수 없으므로, 마찰 특성이 향상되지 않으며, 18 시간을 초과하게 되면 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께가 너무 얇아지고, 표면 조도 및 마찰 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0047] 이때, 인가되는 RF 바이어스 전압은 200~1000 W일 수 있다.
- [0048] 상기 플라즈마는 0.1~100 Torr의 압력하에서 이루어질 수 있고, 수소 가스의 유량은 1~100 sscm일 수 있다.
- [0049] 상술한 플라즈마 처리 조건으로 I 단계에서 제조된 탄소막(CDC)을 플라즈마로 처리함으로써 상기 탄소막(CDC)

내부에 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조를 생성하여 내마모성, 기재와의 밀착력 및 마찰 특성이 향상된 나노 결정 다이아몬드(NCD)를 포함한 탄소막을 제조하게 된다.

[0050] 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조는 0.01~100 nm의 크기를 가질 수 있다.

[0051] 여기서, 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막은 20~40 μm 의 두께로 형성된다.

[0052] 또한, 본 발명의 다른 측면은 상기 제조과정을 통해 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막에 관한 것으로, 이는 다이아몬드와 같은 sp^3 결합과 그래파이트 등과 같은 sp^2 결합을 함께 가지는 Amorphous 구조로서 구조적으로는 다이아몬드 결정과는 다르지만 특성으로는 다이아몬드와 매우 가까운 물질이다. 이러한, 탄소막의 표면은 지극히 평활하고 내마모성이 우수하고 아울러 마찰계수도 낮아 소성가공용 금형이나 치구 등에 있어서의 표면 경질피막으로서의 용도가 기대되고 있다.

[0053] 또한, 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막은 최종 형성된 탄소막의 두께가 20~40 μm 의 두께일 수 있다.

[0054] 또한, 상기 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 마찰계수는 0.11 내지 0.18일 수 있다.

[0055] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예 1 내지 3

[0057] 출발물질인 탄화물 세라믹스는 고온소결된 SiC 다결정 기판을 사용하였다. 상기 SiC 다결정 기판을 튜브형 전기로에 통과시켰으며, 전기로의 온도는 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다.

[0058] 그리고 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열되는 순간에 할로젠 가스로 5 부피% 염소 가스를 전기로에 투입한 후 고온소결된 SiC 다결정 기판과 4 시간 동안 반응시켰다.

[0059] 이후 염소가스의 주입을 중단하고, 아르곤 가스와 수소가스만 투입되는 상황을 유지하여 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 2 시간 동안 반응시켜 잔류 염소화합물을 제거하여 탄화물 세라믹스로부터 유도된 탄소막(CDC)이 코팅된 시편을 제작하였다.

[0060] 그 다음, 상기 탄소막(CDC)에 플라즈마 처리를 하여 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막을 제작하였다.

[0061] 이때, 진공 챔버내 압력은 960 mTorr로 유지하고, 온도는 750 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하였고, 진공챔버 내 온도가 750 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면 플라즈마 발생원으로 50 sccm의 수소 가스를 주입하여 수소 플라즈마를 발생시켜 탄소막의 표면에 방사한다. 이때, 플라즈마의 노출 시간은 아래 표 1에 나타내었다.

[0062] 비교예.

[0063] 수소 플라즈마 처리를 하지 않은 것으로 탄화물 세라믹스로부터 유도된 탄소막(CDC)을 제작하였다.

[0064] 도 5는 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 표면을 측정한 SEM 사진이고, 도 6은 실시예 1로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 표면을 측정한 SEM 사진으로, 이에 따르면 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)에 비해 실시예 1로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 표면에 공극이 적게 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 염소 가스에 의해 탄소막에 형성된 공극이 수소 플라즈마 처리로 인해 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조를 가지게 되었기 때문이다.

[0065] 도 7은 실시예 1로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막, 도 8은 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막, 도 9는 실시예 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함

된 탄소막 각각의 단면을 나타낸 SEM 사진이고, 도 10은 실시예 1 내지 3의 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께를 나타낸 그래프로, 이러한 결과는 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

	노출 시간 (hr)	최종 형성된 탄소막의 종류	탄소막의 두께 (μm)
실시예 1	1	나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막	42.5
실시예 2	5	나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막	34.3
실시예 3	15	나노 결정 다이아몬드가 포함된 탄소막	24.6
비교예	-	CDC	45~52

도 7 내지 10 및 표 1에 나타난 바와 같이 수소 플라즈마에 노출되는 시간이 길어질수록 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께가 점차 얇아진다는 것을 확인할 수 있다.

특히, 수소 플라즈마에 노출되는 시간이 15 시간인 실시예 3의 경우 형성되는 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 두께가 급격하게 줄어든 것을 확인할 수 있다.

도 11은 실시예 1, 2 및 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막 및 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)을 라만 스펙트럼으로 분석한 결과를 나타낸 그래프로, Raman spectroscopy(LabRam HR model, Jobin-Yvon, France)를 사용하여 SiC 표면에 형성된 탄소막의 I_D/I_G 비를 분석하였다.

도 11에 나타난 바와 같이 1337 cm^{-1} 과 1590 cm^{-1} 에서 각각 피크가 관찰되었으며, 1337 cm^{-1} 피크는 다이아몬드 결정 구조에서 탄소의 sp^3 결합에 관련된 D-밴드를 의미하고, 1590 cm^{-1} 피크는 C-C결합에서 sp^2 결합에 관련된 G-밴드를 의미하므로, 이를 통해 I_D/I_G 비를 계산하였다.

실시예 2, 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 I_D/I_G 비는 각각 1.02와 1.01로 계산되었으며, 이는 I_G 값의 감소와 I_D 값의 증가에 의한 영향이라고 볼 수 있는데, 이때 I_G 값의 감소는 sp^2 결합이 감소했음을 의미하고 I_D 값의 증가는 disordered sp^3 결합이 증가했음을 의미한다.

도 12는 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 TEM 사진이고, 도 13은 실시예 1 내지 3(1h, 5h, 15h)으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막의 입자를 점차 확대하여 촬영한 TEM 사진으로, 이에 나타난 바와 같이, 수소 플라즈마 처리 시간이 길어질수록 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막내에 형성되는 나노결정 구조가 점점 미세해지는 것을 확인할 수 있다.

도 14는 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)의 SAED 패턴사진이다.

도 14에 나타난 바와 같이, 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막은 격자간 거리 0.206 nm 의 나노 결정 다이아몬드가 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있으며, (111), (220), (311), (400)의 결정면을 갖는 것을 알 수 있다.

도 15는 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막과 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 마찰계수를 나타내는 그래프이다.

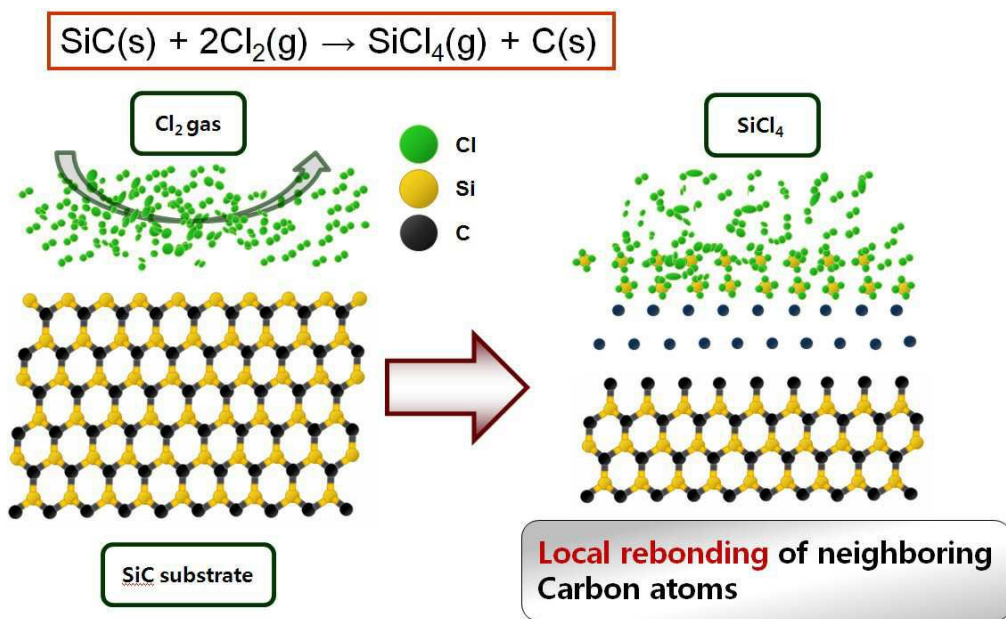
도 15에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막은 마찰계수가 현저히 낮은 반면에 비교예로부터 제조된 탄소막(CDC)의 마찰계수는 높은 것을 확인할 수 있다.

[0077] 특히, 실시예 2로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드(NCD)가 포함된 탄소막에 포함되는 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조의 함량 및 크기를 가질 때, 가장 낮은 마찰계수를 갖는 것을 알 수 있다.

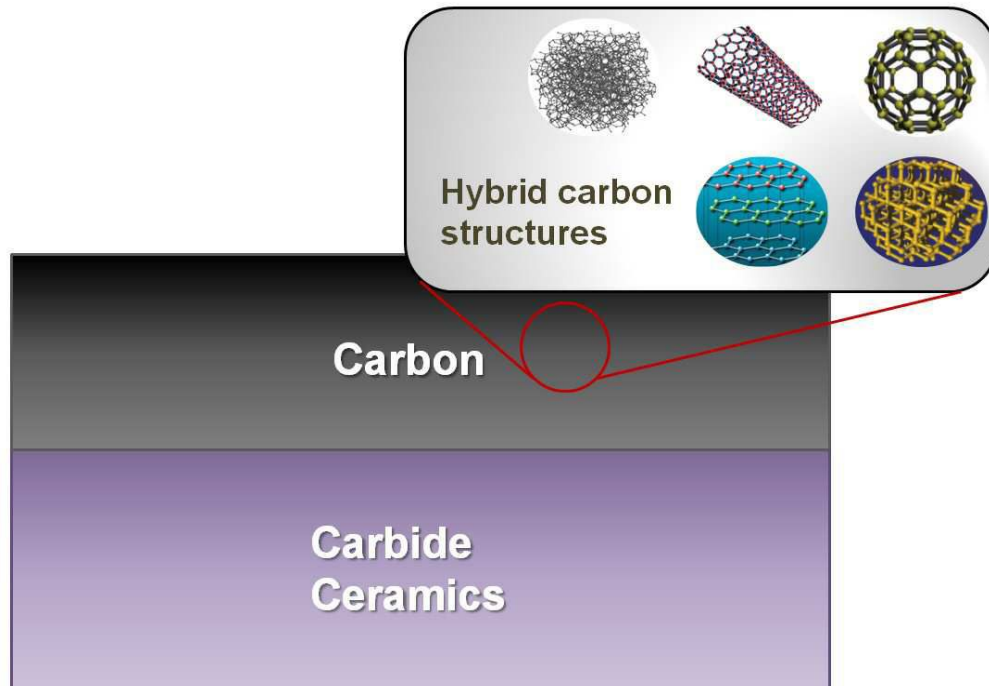
[0078] 상술한 바와 같이, 탄소막(CDC)에 플라즈마 처리 시간에 따라 생성되는 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조의 함량 및 크기가 달라질 수 있으며, 플라즈마 처리 시간이 짧거나 너무 길어질 경우, 나노 결정 다이아몬드(NCD) 구조의 크기가 너무 미세하거나 커지게 되므로 표면 거칠기가 증가하여 마찰계수가 증가한다고 여겨진다. 따라서, 요구되는 나노 결정 다이아몬드(NCD)를 포함한 탄소막의 마찰계수에 따라 플라즈마 처리 시간을 조절하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

도면

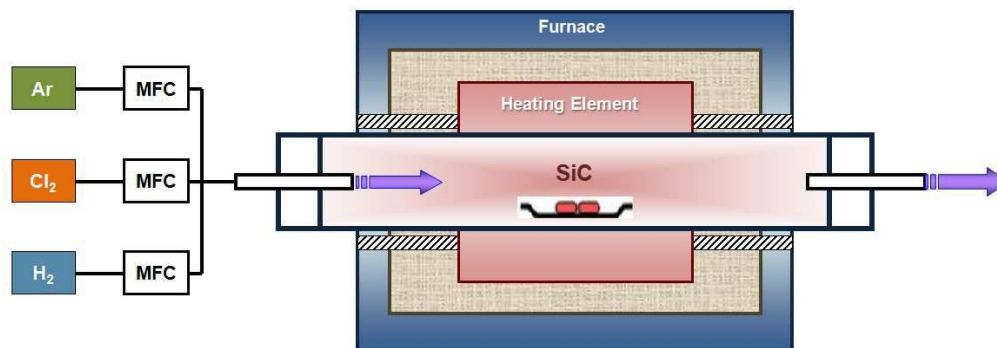
도면1



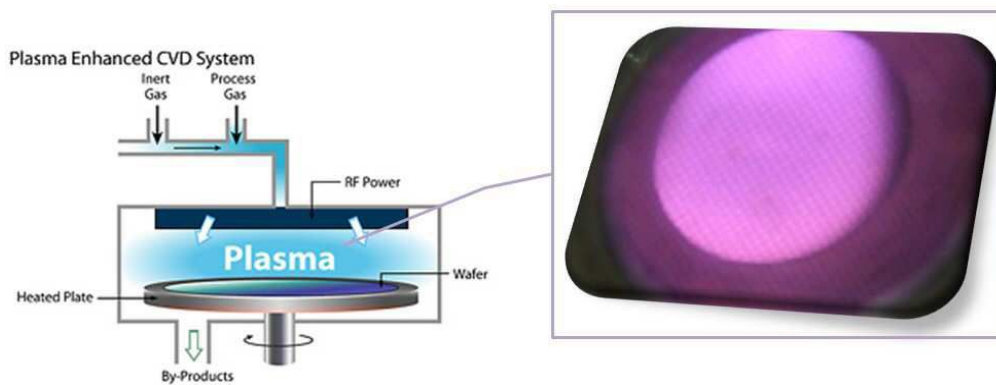
도면2



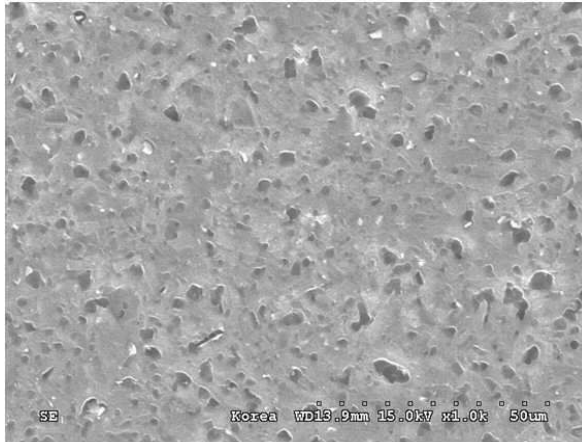
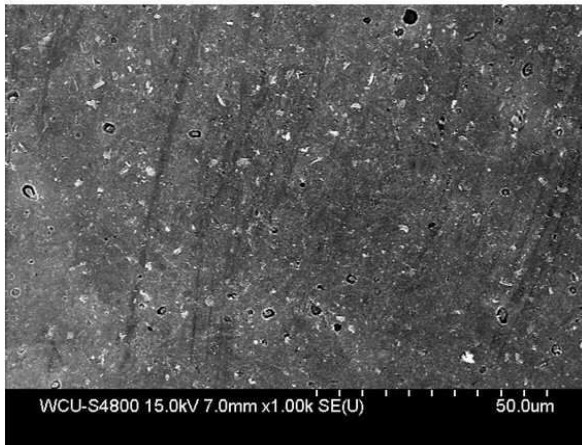
도면3



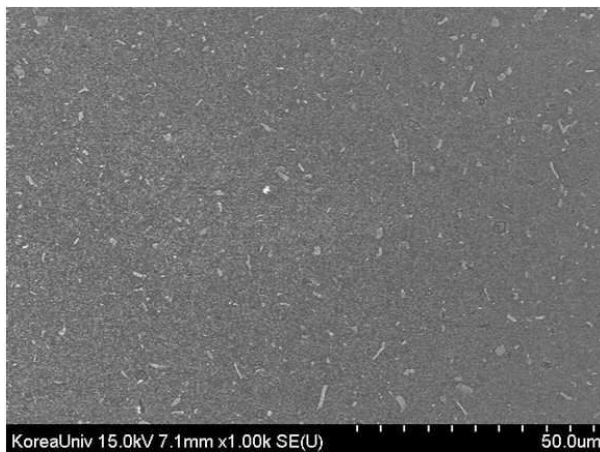
도면4



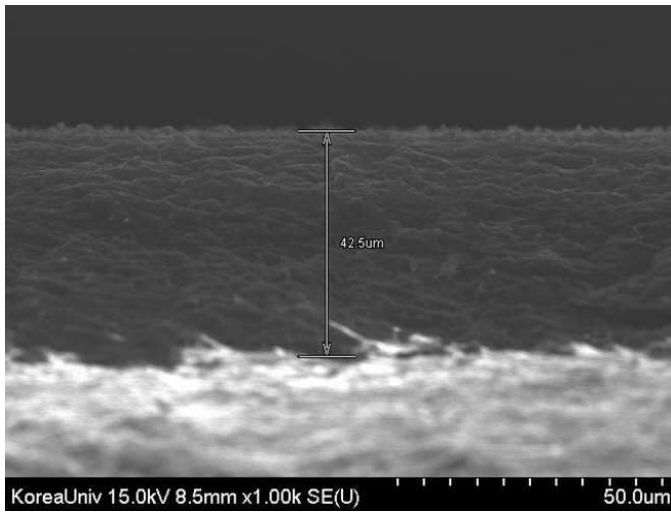
도면5



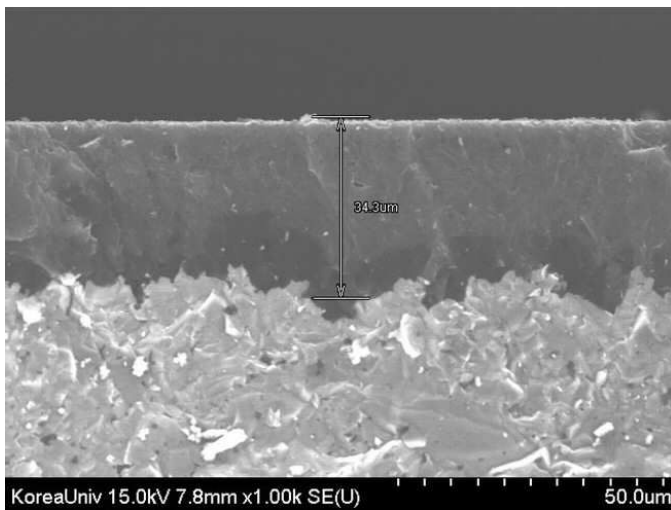
도면6



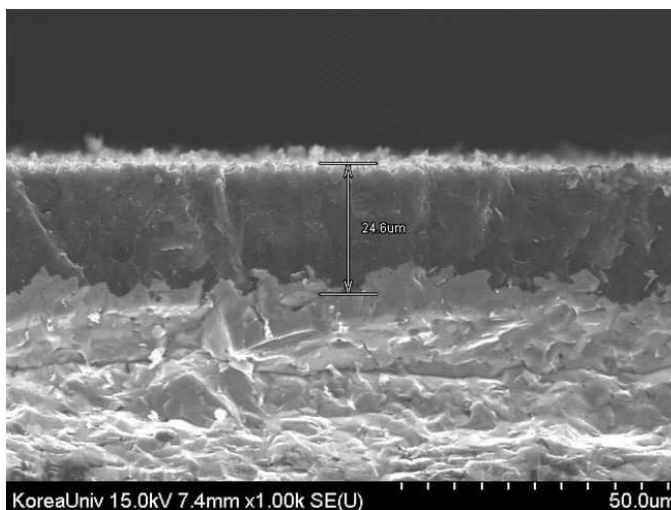
도면7



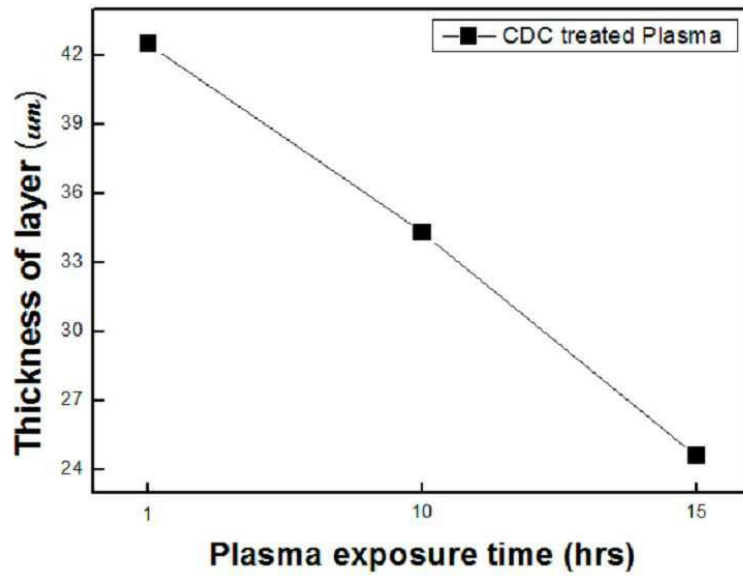
도면8



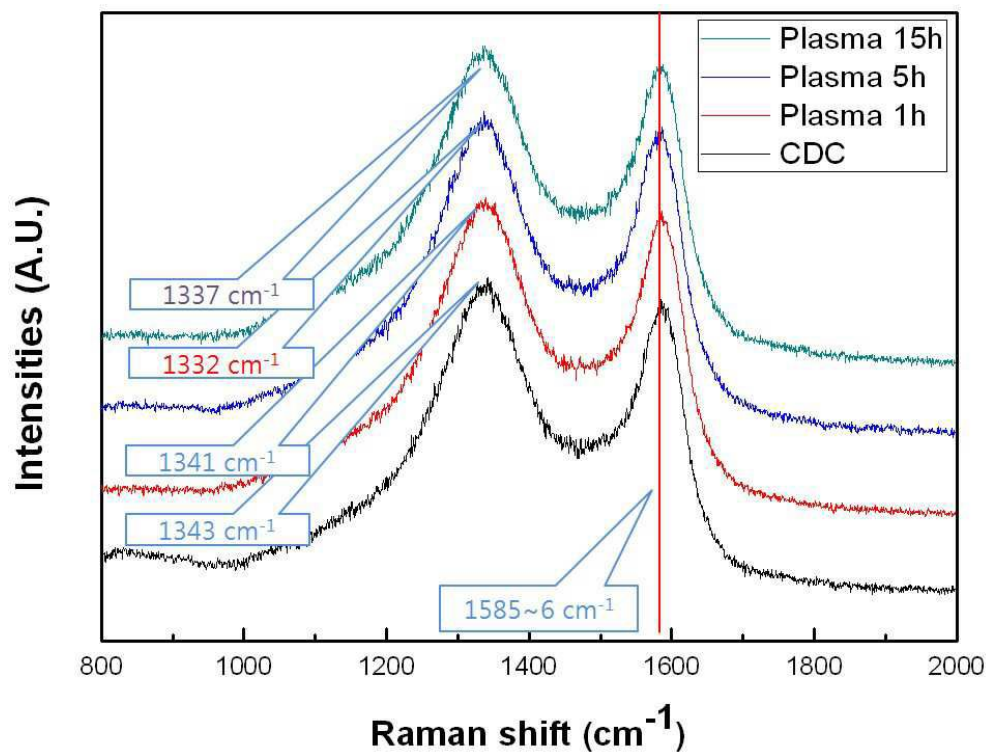
도면9



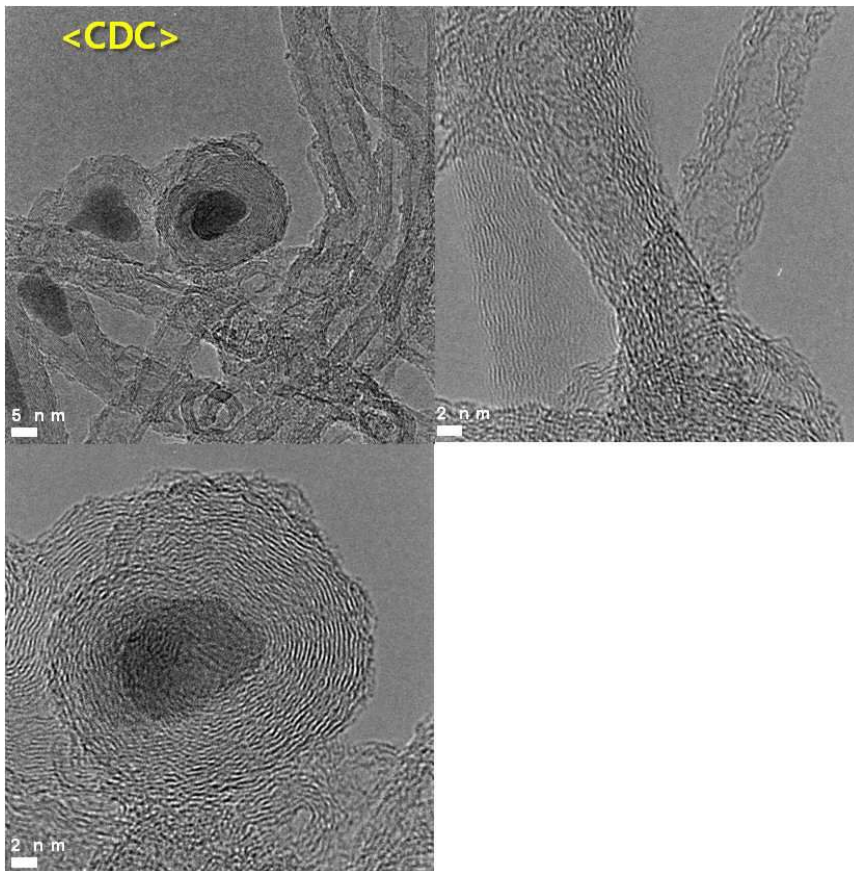
도면10



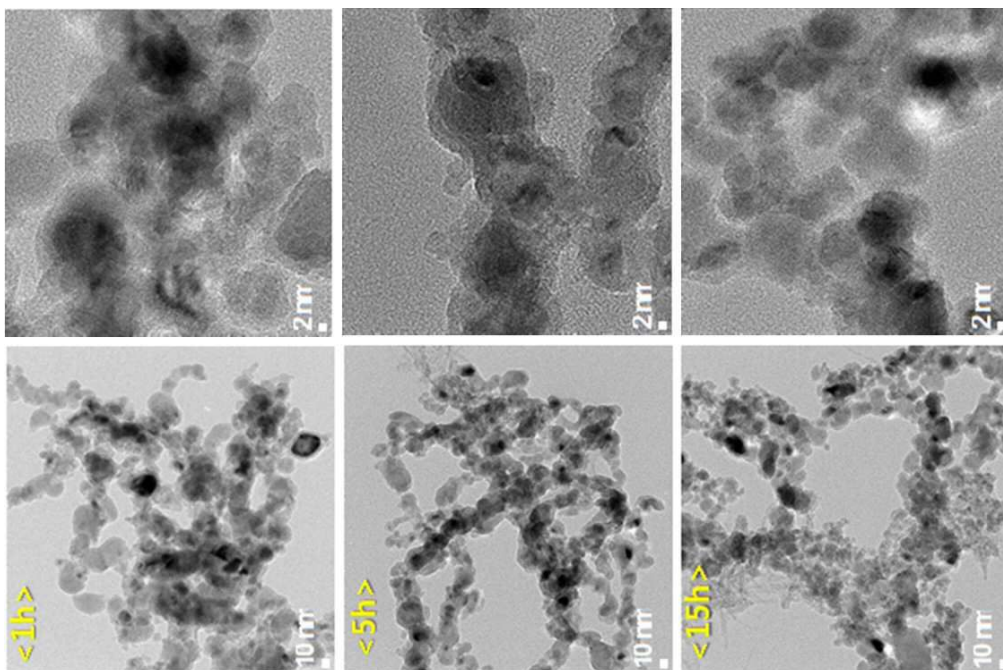
도면11



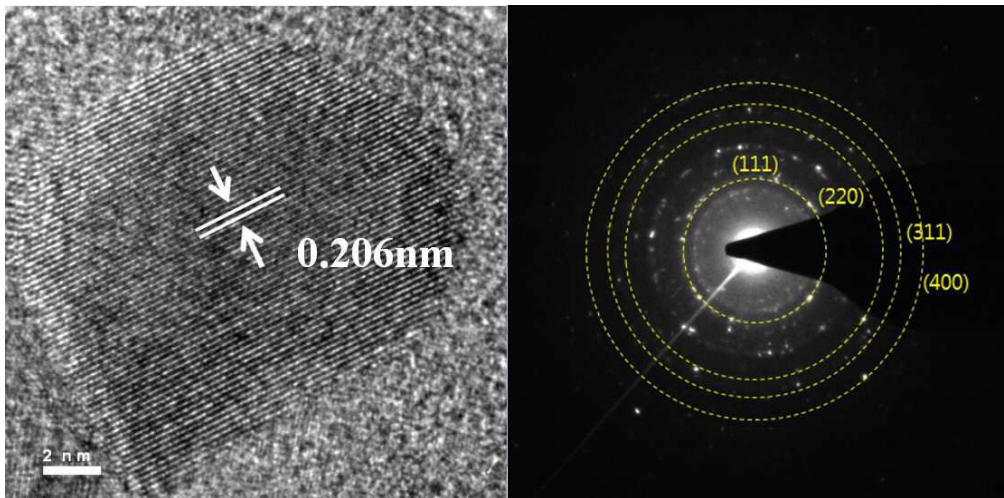
도면12



도면13



도면14



도면15

