

고주파 플라즈마 CVD에 의한 초경합금상에 다이아몬드 박막의 합성

Synthesis of diamond thin film on WC-Co by RF PACVD

김대일*, 이상희**, 박종관**, 박구범\$, 조기선\$, 박상현\$, 이덕출**

D. I. Kim, S. Lee, J. K. Park, G. B. Park, K. S. Cho, S. H. Park, D. C. Lee

* LG 생산기술연구원, ** 인하대학교 전기공학과, *** 유한대학 정보통신과,
\$ 유한대학 전기과, \$\$ 경남대학교 전기공학과

Abstract

Diamond thin films were synthesized on WC-Co substrate at various experimental parameters using 13.56MHz RF PACVD(radio frequency plasma-assisted chemical vapor deposition). In order to increase the nucleation density, the WC-Co substrate was polished with $3\mu\text{m}$ diamond paste. And the WC-Co substrate was pretreated in $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ and O_2 plasma. In $\text{H}_2\text{-CH}_4$ gas mixture, the crystallinity of thin film increased with decreasing CH_4 concentration at 800W discharge power and 20torr reaction pressure. In $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ gas mixture, the crystallinity of thin film increased with increasing O_2 concentration at 800W discharge power, 20torr reaction pressure and 4% CH_4 concentration.

Key Words(중요용어) : RF PACVD, Diamond, WC-Co

1. 서 론

지구상에서 가장 단단한 물질로 알려진 다이아몬드는 그 우수한 성질로 오래 전부터 여러 분야에 공업적 용도로서의 응용이 연구되어져 왔다[1].

여러 응용분야 중 가장 발달된 분야는 높은 경도를 이용한 공구분야이다. 현재 사용되고 있는 절삭공구는 천연 또는 합성 다이아몬드를 금속에 부착시킨 것으로, 1970년대 초반부터 이러한 방법에 의한 PCD(Poly-Crystalline Diamond) 텀 인서트가 사용되어져 왔다. 이 PCD 텀 인서트는 천연 다이아몬드 또는 HTHP법을 이용하여 다이아몬드 입자들을 만 것들든 후 이 초경합금(WC-Co) 디스크에 결합시켜

소결하여 제작한다[2]. 그러나, PCD는 함유된 코발트의 영향으로 인해 여러 가지의 단점을 나타낸다. 반면 CVD 다이아몬드 박막은 입자 크기를 조절할 수 있고, 작은 입자나 큰 입자가 서로 비슷한 내마모 특성을 보이는 장점이 있다. 하지만, 초경합금 기판에 합성된 다이아몬드 박막은 부착력이 낮으며, 이를 개선하기 위해 전처리나 표층의 코발트 제거, 기판재질의 검토에 관한 연구가 행해지고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 합성된 다이아몬드 박막내에 불순물이 거의 없고 부하코일의 반경을 넓힘으로써 대면적 코팅이 가능한 장점을 가진 RF PACVD법을 이용하여 양질의 다이아몬드 박막을 합성하고자 시판되고 있는 초경합금(WC-Co)을 기판으로 사용하여 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 계로부터 여러 가지의 전처리와 실험 변수들을 변화시키며 다이아몬드 박막을 합성하고 합성된 막을 평가하였다.

* 인하대학교 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교,
Fax: 032-863-5822
E-mail : sang1@orgio.net)

2. 실험

다이아몬드 박막의 합성을 위한 전원으로는 13.56MHz RF 전원공급장치를 사용하였고, 부하코일에 진공 콘덴서를 연결하여 임피던스 매칭을 맞추었다[4]. 가스로는 수소와 메탄을 사용하였으며, 반응관에 유입되는 가스의 유량은 가스 유량 조절계(MFC)를 사용하여 조절하였다. 기판의 가열은 별도의 가열장비 없이 플라즈마에 의해서만 가열되었다.

기판으로는 시중에 판매되고 있는 초경기판(WC-Co, 한국 야금 K10 H1)을 사용하였다. 먼저 초경합금을 3 μ m 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 초음파 세척기를 이용해 에탄올 용액 및 아세톤 용액에서 각각 10분간 세척하였다. 세척 처리 후 기판 표면에 함유된 코발트 성분을 제거하기 위해 HNO₃ : H₂O = 1 : 1 용액에서 20분간 처리하고, 위와 같은 초음파 처리과정을 통해 다시 세척한 후 기판으로 사용하였다.

합성된 다이아몬드 박막은 SEM, XRD 및 라만 분광기를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판의 전처리

여러 연구자들에 의해 바이어스 인가, 탈탄등과 같은 기판 전처리가 다이아몬드의 핵 생성 밀도를 높이는 것으로 나타났다[3]. 따라서, 전처리로 초경합금에 존재하는 탄소를 산소 플라즈마 처리를 행하여 제거하였다.

그림 1은 질산 처리한 초경합금 기판을 반응관내의 압력 20torr, 수소 50sccm, 산소 5sccm으로 고정시키고, 방전전력을 변화시키면서 30분간 산소 플라즈마 처리한 초경합금의 X-선 회절분석 결과이다.

방전전력 500W에서는 질산 처리한 시료의 X-선 회절분석 결과와 비교할 때 소폭의 텅스텐 카바이드(WC)의 피크강도가 줄었을 뿐 거의 유사하다. 그러나, 방전전력 600W와 700W에서 처리한 시료는 텅스텐 카바이드(WC)의 피크강도가 급격히 줄어들었으며, 방전전력 800W에서는 텅스텐 카바이드 피크는 다소 증가함과 동시에 텅스텐(W)과 산소가 결합한 산화 텅스텐(WO₃)의 피크도 나타났다. 방전전력 900W에서는 텅스텐 카바이드(WC)의 피크는 거의 보이지 않고 텅스텐(W) 피크의 강도가 현저히 증가하였다. 즉, 방전전력의 증가에 의해 산소 플라즈마의 에너지가 증가하면서 산소의 강한 탄소 에칭작용으로 인해 텅스텐 카바이드(WC)의 강도가 줄어들면서 텅스텐(W)피크가 증가한 것으로 생각된다. 따라

서, 산소 플라즈마에 의한 탈탄 처리는 방전 전력이 높을수록 큰 효과가 있었다.

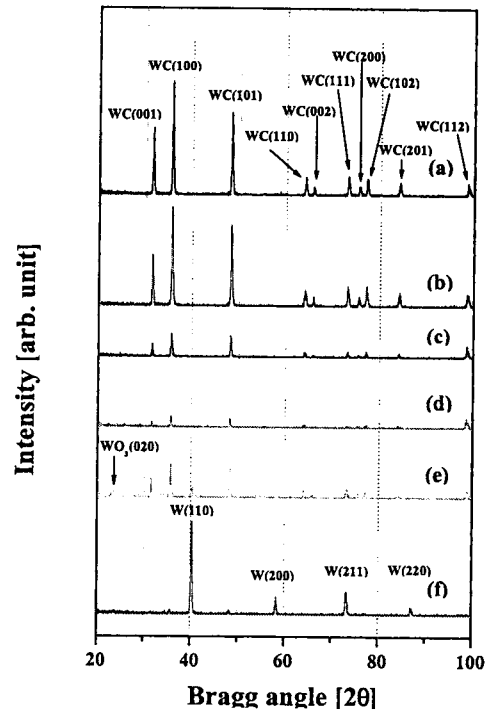


그림 1. 방전전력을 변화시키며 O₂ 플라즈마로 처리한 초경합금의 XRD 패턴 (a:초경합금, b:500W, c:600W, d:700W, e:800W, f:900W)

3.2 메탄농도에 따른 변화

그림 2는 방전전력 900W에서 전처리한 텅스텐 카바이드(WC-Co)기판 위에 수소 50sccm, 압력 20torr, 방전 전력 800W로 고정시키고 수소에 대한 메탄 농도를 변화시키면서 30시간 동안 제작한 다이아몬드 박막을 주사전자 현미경으로 측정된 결과이고, 그림 3은 각 시료의 X-선 회절분석 결과이다.

메탄농도 0.6%인 시료에서는 5겹 대칭의 다면체 결정들과 함께 표면에 2차 성장한 입자들이 나타났으며, X-선 회절분석 결과에서는 다이아몬드 (111), (220) 및 (311)면에 해당되는 피크들과 표면 텅스텐(W)과 탄소가 결합해 생긴 텅스텐 카바이드 피크들도 나타났다. 메탄농도가 증가함에 따라 다이아몬드 입자는 입자표면의 2차 성장과 비정질 탄소의 영향

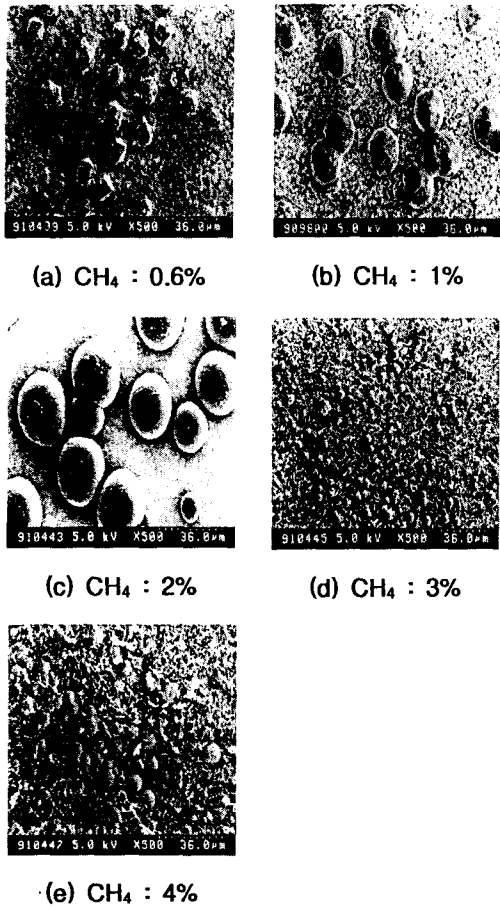


그림 2. H₂-CH₄계에서 메탄농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상

으로 보이는 구형 입자의 형태를 나타내었으며, 다이아몬드의 피크는 감소하는 경향을 보였다. 메탄농도 3% 및 4%에서는 결정성 흑연 입자들과 비정질 흑연으로 생각되는 막으로 덮여 있음을 볼 수 있으며, X-선 회절에서도 흑연 피크가 우세하게 관측되었다.

다이아몬드 합성에서 수소의 역할은 메탄 분자를 해리시켜 다이아몬드 활성종인 메틸계 탄화수소를 생성시키고, 비정질 탄소와 흑연을 에칭하는 역할을 한다. 따라서, 메탄농도의 증가에 따라 반응관 내에 수소의 함량이 메탄에 비해 상대적으로 줄어들고, 이로 인해 메탄 분자를 해리시킬 수 있는 수소의 양이 줄어들며 해리 에너지가 낮은 흑연의 활성종인

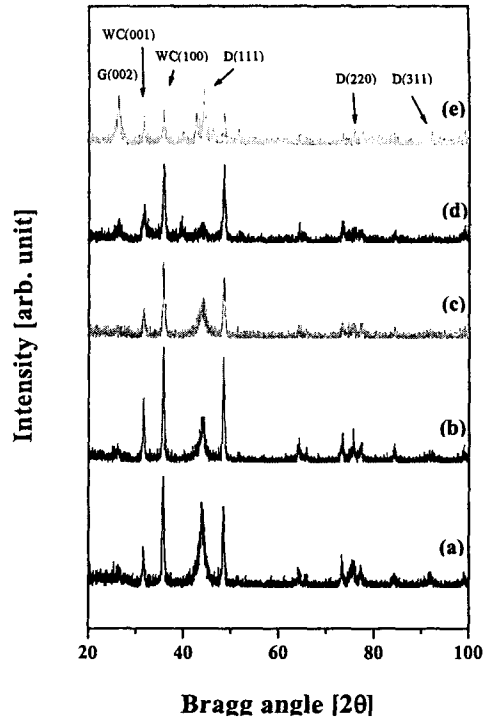


그림 3. H₂-CH₄계에서 메탄농도 변화에 대한 박막의 XRD 패턴
(a:0.6%, b:1%, c:2%, d:3%, e:4%)

아세틸렌계 탄화수소가 우세하게 생성되어 흑연의 성장이 우세하게 나타나는 것으로 생각되어진다.

그림 4에 흑연 생성이 적은 낮은 메탄농도에서의 라만 분광분석 결과를 나타내었다.

0.6%의 메탄농도에서는 1332cm⁻¹에서 피크가 관측되었으나, 1%와 2%의 메탄농도에서는 약 1348cm⁻¹에서 피크가 관측되었다. 이는 다이아몬드 막에 응력이 존재해 다이아몬드 피크인 1332cm⁻¹에서 높은 파수로 이동한 결과로 생각되어진다. 또한, 1580cm⁻¹부근의 브로드한 피크로 보아 다이아몬드 입자 내에 다량의 비정질 및 결정질 탄소가 함유된 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1]. 은 광용, 박 종구, 백 영준, “다이아몬드의 제조 기술 및 개발동향”, 요업재료의 과학과 기술, 8권 2호, pp109~121, 1993
- [2] M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, “Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films”, Marcel Dekker Inc., New York, pp1135~1147, 1997
- [3] H. Liu, D. S. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition”, Noyes Publications, New Jersey, pp92~130, 1995

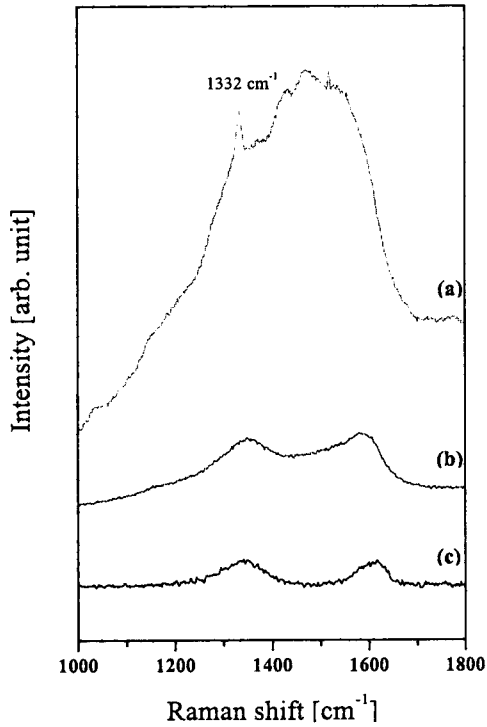


그림 4. H₂-CH₄계에서 메탄농도 변화에 대한 박막의 Raman 스펙트라
(a:0.6%, b:1%, c:2%)

4. 결 론

본 실험의 연구결과로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 탈탄을 위한 산소 플라즈마 처리에서 수소 50sccm, 산소 5sccm, 반응 압력 20torr에서 방전전력 900W에서 가장 좋은 전처리 결과를 얻었다.
- (2) 메탄농도의 변화 실험에서는 방전전력 800W에서 메탄농도가 증가함에 따라 구형의 다이아몬드 입자가 형성되었고 높은 메탄농도에서는 박막내에 다이아몬드와 동시에 흑연도 형성되었다. 수소에 대한 메탄농도 0.6%에서 가장 질이 좋은 다이아몬드를 얻을 수 있었다.