

펄스 플라즈마 CVD에 의한 다이아몬드 특성을 갖는 탄소박막 증착

임 호병, 김 동선, 이기선*

공주대학교 공과대학 화학공학부, *공주대학교 신소재 공학부

Deposition of Diamond-like carbon Thin Film by Pulsed Plasma Chemical Vapor Deposition

Hobyung Im, Dongsun Kim, and Kisun Lee*

Depart. of Chemical Engineering, *Depart. of Material Engineering
Kongju national University, 182 Shinkwandong, Kongju, Chungnam, 314-701
Korea

요약

본 연구에서는 열 필라멘트 화학증착 방법에 의한 나노 다이아몬드 박막 증착을 위해 핵 생성 밀도를 증가시키기 위해서 다이아몬드 특성을 갖는 탄소(Diamond-Like Carbon)박막들을 연속 및 펄스 플라즈마를 이용한 화학 증착법에 의하여 증착하여 그 특성을 SEM, XPS, Raman 및 Nano-Tester를 이용하여 분석하였으며 열 필라멘트 화학 증착법에 의하여 나노 다이아몬드 박막 형성에 대한 핵 밀도와 다이아몬드 특성을 갖는 탄소 박막의 특성의 연관성을 관찰하여 공구(WC-Co)의 표면 사전 처리 없이 나노 다이아몬드 박막 형성을 용이하게 하는 실험을 수행하였다.

서론

절삭 공구(Cutting Tools)는 기계가공 산업에서 주요부품으로써 초경공구(WC-Co), HSS(High Speed Steel), 스텔라이트(Stellite) 및 Cermet 등과 같이 고가의 전략금속을 주로 사용해 왔다. W 및 Co 등은 전략금속으로 각국에서 수출입을 제한하여 가격이 높은 금속재료 들이다. 최근 자원재활용 업체에서는 이들의 회수를 목적으로 연구.개발사업을 확대 하고 있는 추세이다.

따라서, 본 연구는 기존 고가의 금속을 회수하지 않고 그대로 사용할 수 있도록 고경도의 다이아몬드 박막을 기존 공구에 코팅하는 연구를 수행하고자 한다. 다이아몬드는 내마모성(Wear-Resistance)을 포함한 초고경도(Super high hardness) 및 높은 열전도도(High Thermal Conductivity) 때문에 공구용 코팅물질로써 많은 연구가 진행되고 있으며, 선진 몇몇 기업(Balzers사, CemeCon GmbH, Germany)을 중심으로 상용 제품을 판매 중에 있다. 이들 다이아몬드 박막은 주로 화학증착(CVD) 기술에 기초하여 보통은 탄화수소(CH₄)와 수소가스(H₂)를 사용한 마이크로웨이브 플라즈마 화학증착법(MPCVD), DC 플라즈마

CVD, 열-필라멘트(Hot Filament) CVD, 연소 불꽃(Combustion Flame) 방법 등으로 증착되고 있다. 이러한 박막은 다결정(Polycrystalline)이고 박막내 잔류응력(Residual Stress)때문에 낮은 접착력(Poor Adhesion), 높은 표면거칠기(Surface Roughness)를 나타낸다. 이를 상용화하기 위해서는 후 공정으로써 표면연마 공정이 필요하였다.

그러나, 최근에 표면이 매끄럽고, 높은 접착력을 가지며, 낮은 박막 스트레스의 특성들을 갖는 나노결정 다이아몬드박막(Nano-crystalline Diamond(NCD))의 개발이 보고되면서 다이아몬드 박막이 주목을 받고 있다. 제조공정 기술은 주로 마이크로웨이브 플라즈마 화학 증착법(MP-CVD), DC 플라즈마 CVD, 열-필라멘트(Hot Filament) CVD 등으로 분류할 수 있다. HF-CVD법은 넓은 면적에 균질한 나노결정 다이아몬드 박막을 증착할 수 있는 방법으로 공정이 용이하고, 낮은 장치비 및 유지비 때문에 산업체에서 가장 각광받을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 개발 기술에 관한 구체 정보는 알려져 있지 않고, 국내에서는 초보적인 연구 수준에 불과하여 기술개발 필요성이 크다고 예측된다. HF-CVD 방법만으로는 증착 속도가 낮아 산업화가 어렵고 열 발열체에 의한 오염과 수명 등 아직 해결해야 할 많은 연구과제를 갖고 있다. 최근 보고에 따르면, 증착 속도를 증가시키기 위해 HF-CVD와 DC 플라즈마를 결합한 하이브리드 공정기술은 약 1mm/hr 까지 증착 속도를 증가할 수 있는 것으로 알려져 있다.

또한, 다이아몬드 박막 증착은 핵 생성(Nucleation) 단계와 막 성장(Film Growth) 단계 순서로 진행되는데, 다이아몬드가 아닌 재료 상에 다이아몬드의 핵생성은 기관 의존성을 나타낸다. 기관에 따라 핵생성, 핵의 밀도, 크기 등이 많은 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있다. 제안된 효율적인 방법으로는 기관에 DC 부전하를 가하여 다이아몬드 핵의 밀도를 증가시키는 방법(Bias-Enhanced Nucleation(BEN)), 저압을 이용하는 방법, 탄화물의 중간층을 형성하는 방법, 다이아몬드 미립자로 기계적 표면마모(Mechanical Surface Abrasion)방법, 표면에 흠을 형성하는 방법(Scratching), 에칭방법 등이 보고되고 있으나, DC 전력을 이용한 기관에 부전하를 걸어 핵의 밀도를 증가시키는 방법(Bias-Enhanced Nucleation(BEN))과 탄화물의 중간층을 형성하는 방법이 주목을 받고 있다. 최근에 다이아몬드 특성을 갖는 탄소박막은 높은 경도, 낮은 마찰계수, 저피성과 가시 영역에서 높은 투과성, 생물학적 호환성, 우수한 절연성, 표면 매끄러움 및 화학적 안정성 등의 독특한 특성을 가지고 있기 때문에 scratch-resistant, wear-resistant, anti-reflecting, protective coating을 위해 스퍼터링, 이온빔 스퍼터링, 직접 이온법, 플라즈마 아크, 펄스레이저, 직류 또는 고주파 플라즈마 화학 증착법 및 ECR등의 여러 증착 방법에 의해 많은 연구가 진행되어 왔으며 최근에는 박막의 스트레스를 완화하기 위해서 연속 플라즈마가 아닌 펄스 플라즈마에 의하여 증착되어지는 연구가 진행되고 있다. 다이아몬드 특성을 갖는 탄소 박막은 박막에 충돌하는 이온 에너지 및 플럭스가 증착되어지는 박막의 구조 및 특성을 결정하는 중요한 역할을 한다. 높은 이온 에너지(즉 높은 부 self-Bias)에서 증착된 박막은 특성은 좋으나 증착되어 지는 박막에 심한 이온 충돌로 인한 Compressive stress를 발생시켜 증착한 후 얼마기간이 경과되지 않아 증착된 박막의 벗겨짐(Peel-off)을 야기 시키므로 증착된 박막의 접착력 및 신뢰

성에 큰 영향을 미친다.

본 연구에서는 열 필라멘트 화학증착 방법에 의한 나노 다이아몬드 박막 증착을 위해 핵 생성 밀도를 증가시키기 위해서 다이아몬드 특성을 갖는 탄소(Diamond-Like Carbon)박막들을 연속 및 펄스 플라즈마를 이용한 화학 증착법에 의하여 증착하여 그 특성을 SEM, XPS, Raman 및 Nano-Tester를 이용하여 분석하였으며 열 필라멘트 화학증착법에 의하여 나노 다이아몬드 박막 형성에 대한 핵 밀도와 다이아몬드 특성을 갖는 탄소 박막의 특성의 연관성을 관찰하여 공구(W-Co)의 표면 사전 처리 없이 나노 다이아몬드 박막 형성을 용이하게 하는 실험을 수행하였다.

실험 방법

본 연구에서 사용한 플라즈마 화학증착 장치는 Shower-Head을 갖춘 고 부전하의 Self-Bias전압이 걸리도록 Etcher-Type 플라즈마 화학증착 장치를 이용하여 연속식 및 펄스식으로 인가되는 RF 전력을 이용하여 증착된 다이아몬드 특성을 갖는 박막의 특성들을 비교하였다. 오일확산펌프와 기계적 펌프의 결합에 의하여 진공으로 만들어지며 기판 홀더는 저온 순환 항온조에 의하여 냉각수를 순환하여 20 °C를 유지하였다. 메탄 과 수소의 공급가스는 질량흐름제어기에 의하여 일정하게 공급되어지며(CH₄ 40sccm, H₂ 40sccm) 반응기의 압력(100 mTorr)은 절대압력측정기에 연결된 압력제어기에 의하여 Throttle Valve를 제어함으로써 제어되도록 되어 있다. 기판에 인가된 RF Power에 따른 부 전하 Self-Bias 전압을 -100, -200, -300, -400 Volt로 변화시키면서 수행하였다. 박막을 증착하기 전에 기판을 세척하기 위해서 100mTorr, -300V Self-Bias 전압에서 알콘 플라즈마로 10분 동안 처리하였다. 기판으로는 여러개의 실리콘 조각, KBr 디스크 및 WC-Co초경합금 디스크를 사용하였으며 증착된 박막들의 특성은 SEM, XPS, Raman 및 Nano-Tester를 이용하여 분석하였다.

실험 결과

그림 1은 연속 및 펄스 플라즈마로 증착된 다이아몬드 박막의 SEM사진이며 매끄러운 표면을 보여준다.

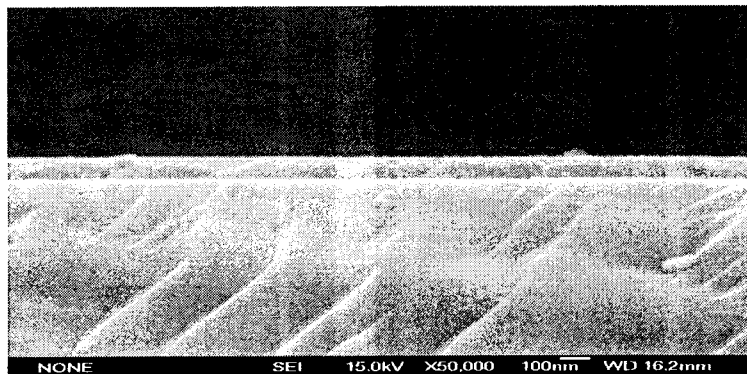


그림 1 a. 연속식 RF플라즈마에 의해 증착된 박막의 SEM사진

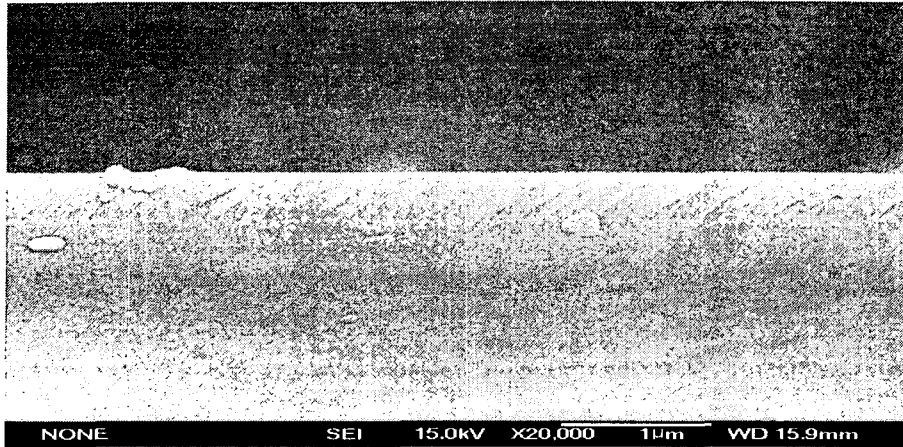


그림 1 b. 펄스식 RF플라즈마에 의해 증착된 박막의 SEM사진

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 자원재활용 신소재 지역협력 연구센터(RRC)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 이호형, 김상식, 한전건 “초경도 박막의 연구 동향”. 재료마당, 16(3), 119(2003)
2. 김동선 “RF Low Energy Plasma beam에 의한 다이아몬드 특성을 갖는 탄소 박막의 증착”, 화학공학, 39(1),65-90(2000)