

# HF-CVD법에 의한 Diamond/WC-Co 박막합성

이기선, 서성만, 신동욱, 김동선\*  
공주대학교 신소재공학부, 공주대학교 화학공학부

## The Synthesis of Diamond/WC-Co Thin Film by HF-CVD

Kee-Sun Lee, Sung-Man Seo, Dong-Uk Shin, Dong-Sun Kim\*  
Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,  
Department of Chemical Engineering, Kongju National University\*

**Abstract** The effect of surface roughness of the substrate on HF-CVD diamond coating was researched. The surface roughness was changed variously by electro-chemical etching conditions. The etching process acted to remove the metallic cobalt from the WC-Co. Diamond nucleation density was higher in etched the substrate. Therefore, the etching process was effective in both Co-removal and higher surface roughness, leading to the improving the diamond nucleation and deposition.

### 1. 서론

다이아몬드 박막은 여러 가지 방법으로 제조되며 연구가 진행되고 있다. 이들 방법 중에서 상용화에 가장 가까운 방법이 HF-CVD(Hot-Filament Chemical Vapor Deposition)법이다. 장치의 비용이 저렴하고, 대면적을 비교적 균일하게 증착 할 수 있기 때문이다.<sup>1,2)</sup> 이 연구에서는 이러한 방법을 이용하여 기존의 공구재료 중에서 넓게 사용되고 있는 WC-Co 기판 상에 다이아몬드 박막을 형성하였다. 다이아몬드 박막은 기계적 경도가 높아서 유용한 반면에 기판과의 결합력이 낮기 때문에 다양한 용도로 사용하는데 제한이 있었다. 또한, 다이아몬드 박막 형성 시에 핵생성 밀도를 증가시키려는 시도가 계속되고 있으나 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

이 연구는 이러한 단점을 극복하기 위해 기판인 WC-Co 표면의 거칠기를 전기화학적 에칭방법을 사용하여 표면적을 크게 증가시키려는 목적으로 수행되었다. 이 방법은 기존의 다이아몬드 입자를 표면에 문질러서 거칠기를 형성하는 방법에 비해 미세하고, 균일할 것으로 예상하였다. 연구의 범위는 증착방법 및 기판의 전기화학적 에칭과 다이아몬드의 핵생성과정으로 한정하였다.

### 2. 실험방법

HF-CVD법은 텅스텐 필라멘트를 고온으로 가열하여 다이아몬드를 증착하는 방법으로, 그림1은 장치의 개략도이다. 진공장치는 기계식 로터리펌프(mechanical rotary pump)와 유확산 펌프(oil diffusion pump)를 사용하였으며, 초기 진공도(base pressure)를  $10^{-6}$  torr.까지 유지하였다. 진공 chamber내부에는 그림2와 같은 가열장치인 필라멘트 구조가 필요하다. 가열을 위한 전원은 DC-600A 용량의 전원공급장치를 사용하였다. 필라멘트는 직경 0.7mm이며, 길이는 약 70mm이고 선형 배열하였으며, 그 간격은 약 5mm 이내로 유지하였다. 또한, 필라멘트를 사용하기 전에 내부까지 충분한 탄화를 실시하기 위해  $W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$ 의 탄화(carburization)반응<sup>3)</sup>을 표1과 같이 약 2000°C에서 10시간을 실시하였다.

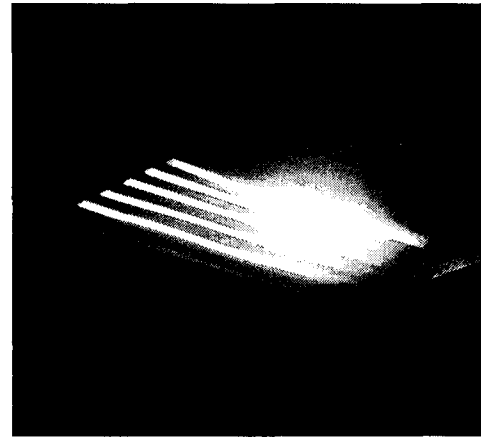
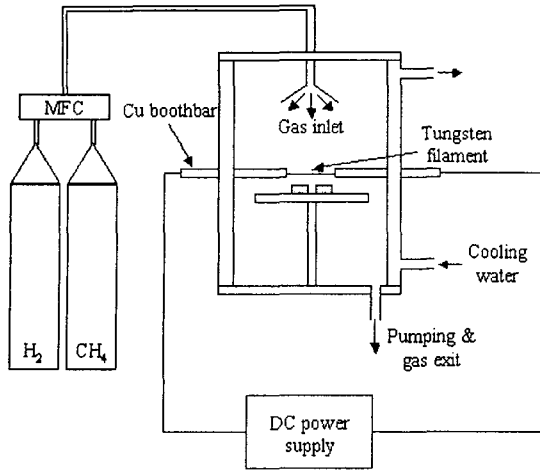


Fig.1 Schematic diagram of the HF-CVD system. Fig.2 Photograph of tungsten filament system.

Table 1. Conditions for filament carburization

Parameter	Ranges
Filament temperature	2000~2100(°C)
CH <sub>4</sub> concentration in H <sub>2</sub>	1(vol.%)
Gas flow rate	300(sccm)
Time	10(hours)
Reaction pressure	35~45(torr)

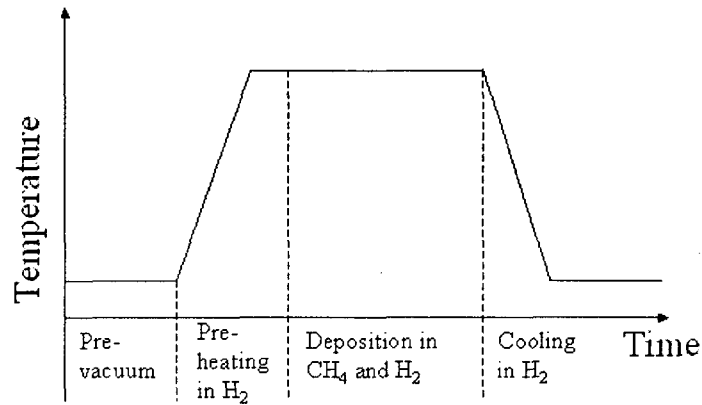


Fig.3 Schematic diagram of the experimental procedure.

기판인 WC-Co는 그림4와 같은 전해에칭 장치에서 전기화학적으로 에칭되었으며, 구체적인 에칭조건은 표2에 나타냈다. 에칭된 표면 형상은 원자력 현미경(atomic force microscope)을 사용하여 관찰하였고, 표면 거칠기를 조사하였다. 증착을 위한 기판의 온도는 800~1000°C, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas 비율은 1%로 고정하였다. 진공 chamber 내부압력은 35~45torr.를 유지하였다. 증착 후의 미세조직과 결정구조 등은 주사전자현미경(FE-SEM)과 X-선 회절분석(XRD)에 의해 조사되었다.

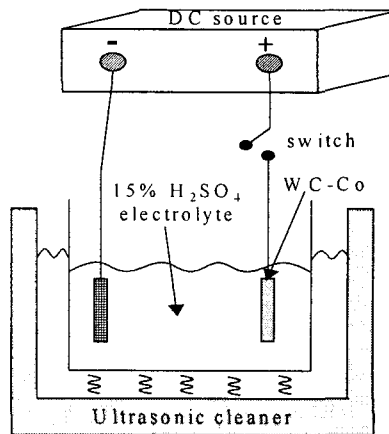


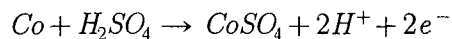
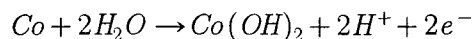
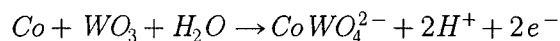
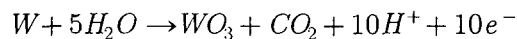
Fig.4 Schematic diagram of the electro-chemical etching system.

Table 1. Conditions of the electro-chemical etching.

Parameter	Conditions
Anode / Cathode	WC-Co / Ti
Electrolyte	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Electrolyte temperature	60(°C)
Voltage	1.5(V)
Current density	80~130(mA/cm <sup>2</sup> )
Distance between anode and cathode	35(mm)

### 3. 결과 및 고찰

이 연구에서는 다이아몬드 형성시의 핵생성 밀도를 증가시키기 위해 기판의 전기화학적 에칭(electro-chemical etching)을 실시하였다. 다음의 식들은 DC전원에서 텅스텐 카바이드가 황산 전해액에서 전해되는 화학반응식을 나타낸 것이다.



위 반응식에서 양극, 즉 텅스텐 카바이드에서의 반응을 나타내는데, 먼저 텅스텐 카바이드입자에서 텅스텐이 양극 산화되어 산화텅스텐(WO<sub>3</sub>)이 되고, 산화 텅스텐의 일부가 다시 산화되어서 텅스텐 산 이온(WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)으로 된다. 결합제인 코발트(Co)도 역시 산화되어 코발트 이온(Co<sup>2+</sup>)이 된다. 그리고 양극의 산화반응 결과 발생한 수소이온과 음극의 전자가 만나 음극에서 수소기체로 환원된다. 이는 실험 중에 음극으로 사용한 티타늄 전극 주위에 기체가 발생하는 것을 통해 확인할 수 있다.<sup>4)</sup>

그림5는 전해에칭 시간에 따른 WC-Co 기판의 표면 미세조직을 나타낸다. 에칭되지 않은 경우와 비교할 때 약 75초를 경과하면서 표면에 Co 성분이 사라진 것을 확인하였다. Co는 다이아몬드의 핵생성에 불리하다고 보고 되고 있으므로<sup>5)</sup> 위의 실험결과는 핵생성에 유리하게 작용할 것으로 예상하였다.

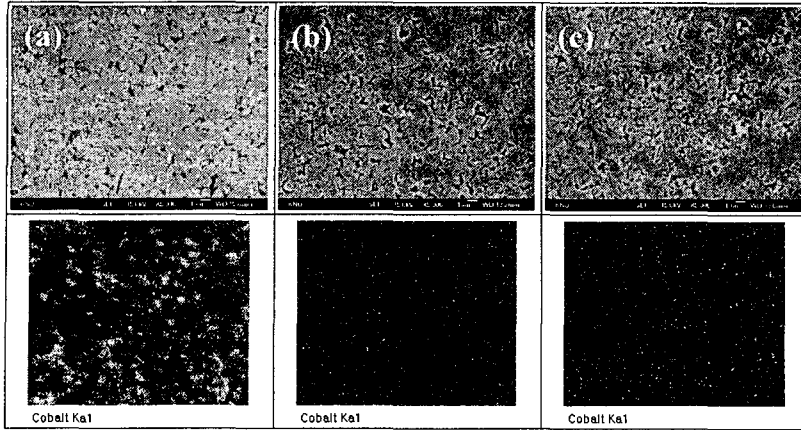


Fig.5 SEM images and their EDS maps of electro-chemical etched WC-Co.  
(a) unetched, (b) for 75sec, (c) for 120sec

그림6은 원자력 현미경을 이용하여 관찰한 에칭된 기판 표면의 형상을 나타낸 것이다. 그림 5(a)의 에칭하지 않은 경우에 비해 75초 및 120초 동안 에칭한 경우 표면에 깊은 요철이 형성됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전기화학적 방법으로 금속 Co 성분과 WC 표면을 동시에 에칭할 수 있으며, 표면적을 크게 증가시킬 수 있다는 것을 의미하였다. 표2는 최대 거칠기 높이를 나타낸다.

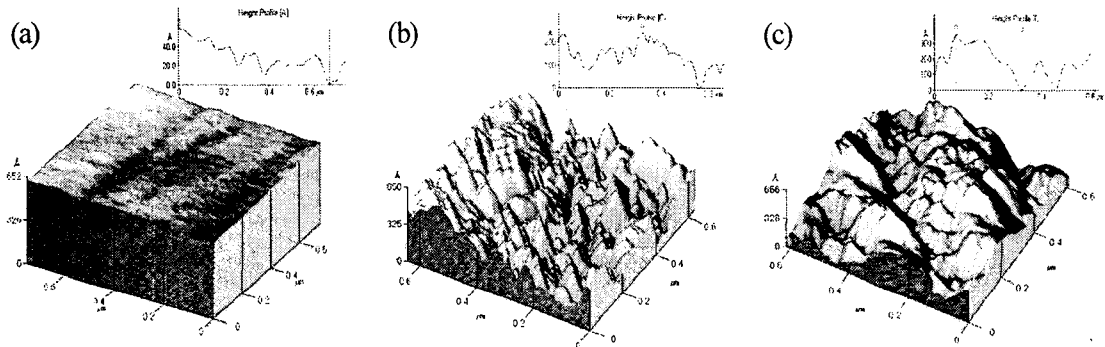


Fig.6 AFM 3-dimension images and roughness line-profiles on WC-Co surface by electro-chemical etching. (a) un-etched, (b) for 75sec, (c) for 120sec

Table 2. Maximum height measured by AFM

Sample	Max. Height(Å)
unetched	58.8
75sec	236
120sec	582

다이아몬드는 다음의 메탄가스와 수소의 반응에 따라 생성된다고 보고 되고 있다.<sup>6)</sup> 따라서, 기판에 도달한 탄소원자의 이동성(mobility)이 매우 중요하다.

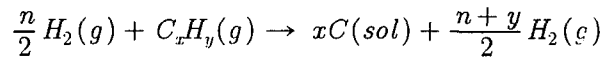


그림7은 에칭된 기판의 위치에 따른 증착된 다이아몬드의 미세조직을 나타낸다. 에칭된 기판의 경우 미세하고 균일한 다이아몬드 입자가 생성되었으나 중간지역이나 에칭되지 않은 지역의 경우 핵생성 밀도가 현저히 감소하는 것을 발견되었다. 이는 기판 상에 존재하는 Co 성분이 다이아몬드의 핵생성을 감소시킨 결과로 추정되었다.

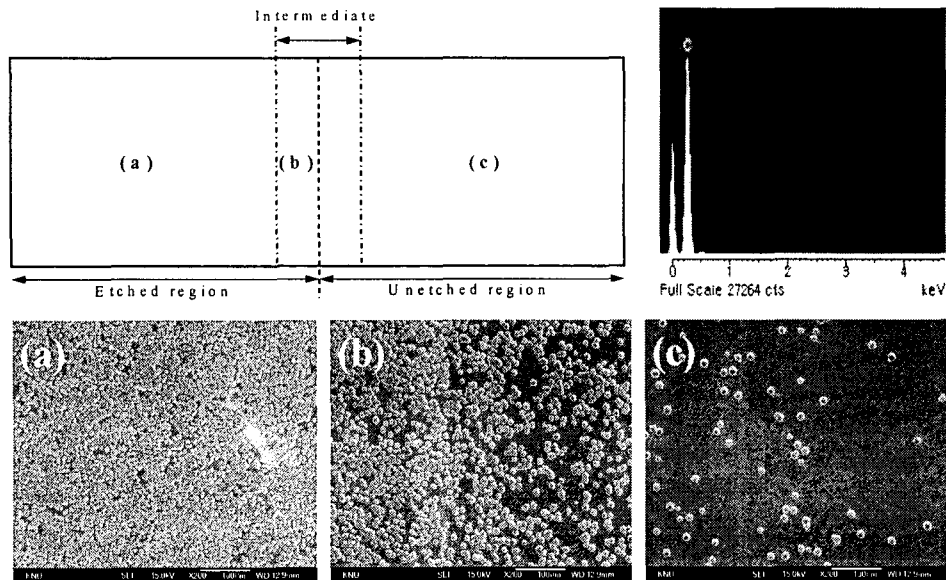


Fig.7 SEM images and their EDS spectra of diamond film deposited on WC-Co substrate(illustration).  
(a) etched, (b) intermediate, (c) unetched

#### 4. 결론

WC-Co 기판을 전기화학적으로 에칭하여 표면거칠기를 미세하게 형성시킬 수 있었다. 표면거칠기가 핵생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 HF-CVD법으로 다이아몬드 박막을 증착시킨 결과, 미세 에칭된 표면상에서 높은 핵생성 밀도를 갖는 다이아몬드 박막이 형성되었다. 에칭 표면에는 금속 Co가 에칭되어 제거되는 효과도 동시에 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 공주대학교 자원재활용신소재연구센터(RRC/NMR)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. K. W. Whang, et al. 1993, 2nd Int. Conf. Applications of Diamond Films and Related Materials, pp439-444.
2. Y. Hirose. 1987, 日本精密工學會紙, 10(53).
3. H. Suzuki, H. Matsubara and N. Horie. 1986, J.Jpn. Soc. Powder, Powder Metall., 33, pp281.
4. K.-H. Lee. 2001, Ph. D. thesis. Seoul National Univ.
5. Paul W. May. 1995, Endeavour Magazine, 19(3), pp101-106.
6. Walter A. Yarbrough. 1992, J.Am. Ceram. Soc, 75, pp3179.