

## PECVD법에 의한 DLC 박막의 증착

김상호, 김동원\*

한국기술교육대학교 신소재공학과 \*경기대학교 재료공학과

## Deposition of Diamond Like Carbon Thin Films by PECVD

S. H. Kim, D. W. Kim\*

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Cheonan, Chungnam 330-70

\*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon, Kyonggi 442-760

### Abstract

This study was conducted to synthesize the diamond like carbon films by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The effects of gas composition on growth and mechanical properties of the films were investigated. A little amount of hydrogen or oxygen were added to base gas mixture of methane and argon. Methane dissociation and diamond like carbon nucleation were enhanced by installing negatively bias grid near substrate. The deposited films were indentified as hard diamond like carbon films by micro-Raman spectroscopy. The surface and fractured cross section of the films which were observed by scanning electron microscopy showed that film growth is very slow as about  $0.3\mu\text{m}/\text{hour}$ , and relatively uniform with hydrogen addition. Vickers hardness of tungsten carbide (WC) cutting tool increased from about 1000 to 1600~1800 by deposition of DLC film, that of commercial TiN coated tool was about 1270. In cutting test of aluminum 6061 alloy, DLC coated cutting tool showed 1/3 or lower crater and flank wear than TiN coated or non-coated WC cutting tools.

### 1. 서 론

선반용 절삭톱으로 텅스텐 카바이드(WC) 소결품이 주로 사용되고 있는데, 내마모성을 향상시키기 위하여 대부분 티타늄 나이트라이드(TiN) 박막을 코팅하여 사용하고 있다. TiN 박막이 코팅된 절삭톱은 강철등 강도가 큰 재질을 절삭하는데는 우수한 내마모성을 가지고 있어 코팅되지 않은 WC 절삭톱에 비해서 공구의 수명이 수~수십배 길어진다. 그

러나 알루미늄, 동합금등과 같이 비교적 무른 금속을 절삭할 때는 피삭물과 구의 마찰에 의해 절삭칩의 배출이 원활하지 못하여 TiN 코팅의 효과가 크지 못하다. 따라서 무른 비철금속의 효율적인 절삭시에는 표면거칠기가 적고, 비철금속과의 마찰계수가 낮은 DLC 코팅 절삭톱이 우수한 성능을 보이는 것으로 보고되고 있다.<sup>1, 2)</sup> DLC 박막을 코팅하는 방법으로는 핫 필라멘트 화학증착법(HFCVD)<sup>3)</sup>, 마이크로 웨이브 플라즈마 화학증착법(MPECVD)<sup>4)</sup>, 튜브형

고주파플라즈마 화학증착법(RFPECVD)<sup>5)</sup> 등이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 대면적의 증착이 어려워 대량생산에 부적합하고, 특히 MPECVD는 고가의 장비가 필요하게 된다. 이에 비하여 PECVD 방법 중 가장 보편적으로 사용되는 캐패시터 타입의 RFPECVD 방법은 대면적 증착의 대량생산이 가능하다. 그러나 이 방법은 일반적으로 플라즈마 에너지가 낮아 탄소소스 가스를 분해하고 활성화시켜 모재표면에 DLC의 핵생성을 일으키기가 매우 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 캐패시터 타입의 RFPECVD 방법으로 다이아몬드 박막을 코팅함에 있어서 음 바이어스 전압이 인가된 그리드의 사용이 DLC 박막성장의 활성화를 유도하고, 메탄과 아르곤으로 구성되는 기본 가스조성에 소량의 수소와 산소를 첨가하여 이들 가스가 DLC 박막의 성장 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한다. 또한 알루미늄의 절삭시험을 통하여 본 연구에서 증착된 DLC 코팅 절삭팁의 내마모성 향상 효과를 평가한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 모재 전처리

대한중석에서 판매하는 CNMG120404 P20 타입의 코발트 안정화 처리된 소결체 텅스텐 카바이드(WC) 절삭팁을 모재로 사용하였는데, 표면은 코팅 처리되지 않은 것이었다. 이 모재에 증착되는 DLC 박막의 부착력을 나쁘게 하는 것으로 보고되고 있는<sup>6)</sup> 결합제인 Co를 표면에서 제거하기 위하여 질산과 증류수를 1:1로 혼합한 용액을 사용하여 15분간 선택용해 처리를 하였다. 또한 DLC의 핵생성을 용이하게 하기 위해서 WC 모재를 3μm 다이아몬드 입자 현탁액에 담그고 고성능의 초음파 발생기를 이용하여 10분간 처리하여 절삭팁 표면에 인공의 거칠기를 주었다. 그 후 아세톤 용액 속에서 3분간 초음파 세척, 건조한 후 최종적으로 에틸알코올로 세척, 건조하였다.

### 2.2 다이아몬드 박막 코팅

Fig. 1과 같은 캐패시터 타입의 PECVD 장치를 사용하여 DLC 박막을 코팅하였다. 모재를 챔버내에 장입한 후 H<sub>2</sub>/Ar 가스로 3회 퍼징하고, 10<sup>-3</sup>torr의 진공상태에서 45°C/min의 속도로 히터를 가열하였다. 모재의 온도가 500°C에 도달하면 H<sub>2</sub>/Ar 가스를 10sccm 흘리면서 900°C까지 가열하였다. 사용된 가스는 5% CH<sub>4</sub> 혼합 Ar, 10% H<sub>2</sub> 혼합 Ar, 99.9% O<sub>2</sub> 이었으며, 900°C에서 Table 1에 표시된 조성의 가스를 챔버내에 유입하여 박막증착을 시작하였다.

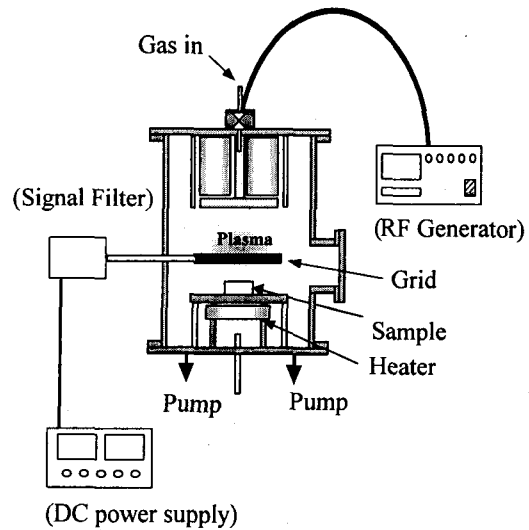


Fig. 1 Schematic of PECVD apparatus

Table 1. Gas compositions for diamond coatings

구분	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
CH <sub>4</sub>	5%			95%
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	4.8%	0.5%		94.7%
CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	4.9%		1.6%	93.5%

이때 각 가스의 유량은 MFC로 제어되었다. 증착 시간은 3시간이었으며, 증착압력은 1torr였다. 모재 바로 위에 장착된 그리드에는 직류전원공급기를 사용하여 -150V의 바이어스 전압이 부가되었다. 500°C 이상에서 수소처리는 WC 표면의 탈탄처리를 이용한 표면 미세화의 효과를 얻기 위한 것이었다.

### 2. 3 박막분석

박막의 DLC 상 형성은 micro-Raman spectroscopy를 사용하여 확인하였다. 632.8nm 파장의 He-Ne 레이저를 사용하였고 빔의 크기는  $300\mu\text{m}$ 이었다. 박막의 경도는 micro-Vickers 경도계를 사용하여 50g의 하중으로 5곳에서 측정한 후 최고값과 최저값을 제외한 3곳의 경도값을 평균하여 구하였다. 각 가스조성에서 증착된 박막의 표면과 파단면을 25kV의 가속전압을 사용한 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

### 2. 4 절삭실험

절삭실험은 3축 그립의 선반을 사용하여 Table 2의 절삭조건으로 실시하였다. 피삭재는 6061 알루미늄 합금으로 초기 지름은  $\phi 48$ 이었고 절삭실험이 진행됨에 따른 지름의 변화량을 고려하여 절삭길이를 설정하였다. 절삭실험은 최장 30Km까지 진행되

Table 2. Cutting experiment conditions

항 목	절삭조건
회전속도	640rpm
이송량	0.057mm/rev.
절삭깊이	0.5mm
피삭물 길이	450mm
윤활조건	무 윤활유

었는데 매 5Km의 절삭길이에서 절삭팁의 Crank 마모 깊이 ( $V_B$ )와 Flank 마모폭 ( $K_r$ )을 측정하였다. 절삭실험에서 마모량이 비교된 시험편은 코팅되지 않은 절삭팁, TiN 코팅된 시판 절삭팁과 본 연구를 통하여 DLC 박막을 코팅한 절삭팁 3종류이었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는  $\text{CH}_4$ 과 Ar에  $\text{H}_2$ 와  $\text{O}_2$ 를 각각 혼합한 가스 조성으로 증착된 DLC 박막의 표면과 파단면의 형상

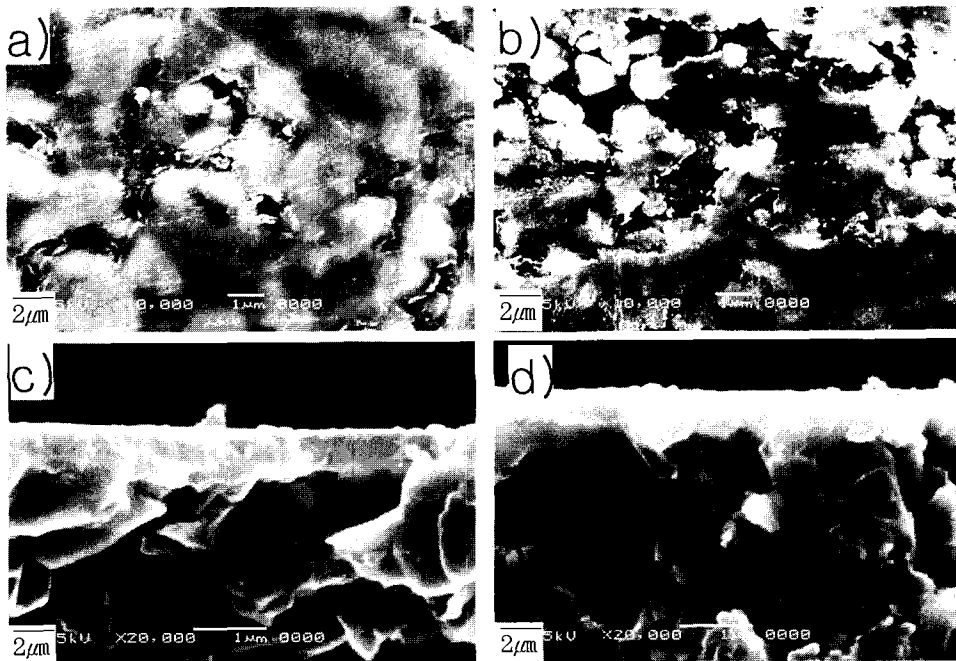


Fig. 2. Scanning electron micrographs of surfaces (a, b) and fractured cross sections (c, d) of DLC films deposited with different gas compositions

- a) surface with  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$       b) surface with  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$   
 c) cross section with  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$       d) cross section with  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$

을 전자현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. CH<sub>4</sub>-Ar-H<sub>2</sub>의 가스조성으로 증착된 박막의 파단면 사진으로부터 박막의 두께가 약 0.8μm 임을 알 수 있고 CH<sub>4</sub>-Ar-O<sub>2</sub>의 가스조성으로 증착된 박막은 두께가 약 0.6μm 이었다. 표면사진에서도 CH<sub>4</sub>-Ar-H<sub>2</sub>의 가스조성에서 증착된 박막에 비하여 상대적으로 성장이 잘되어 편평하고 조밀한 형상을 하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 CH<sub>4</sub>의 분해에 의해서 생성된 H 원자가 기상에서 형성되는 H 원자와 박막 표면에서의 반응하여 H<sub>2</sub>로 원활히 치환되어야 박막표면에서 카본의 dangling bond가 생성되어 지속적인 카본원자의 흡착에 의한 DLC 박막의 성장이 원활하게 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 H 원자의 역할은 MPCVD나 HFCVD 방법으로 다이아몬드 박막의 증착한 다른 연구결과와 일치하고 있다.<sup>7, 8)</sup> 표면과 파단면 사진에서 볼 수 있듯이 박막 내 결정은 관찰되지 않을 정도로 미세하여 MPCVD<sup>9)</sup>나 HFCVD<sup>10)</sup> 방법으로 증착된 박막에 비하여 매우 미세한 결정립이 형성된 것으로 생각된다.

Fig. 3은 단결정 다이아몬드와 각 가스의 조성에서 PECVD 방법으로 제조된 DLC 박막들의 micro-Raman spectra이다. 1333cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 SP<sup>3</sup> 결합의 다이아몬드 상으로부터의 피크와 1585cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되는 SP<sup>2</sup> 결합의 카본 피크로 이루어짐을 알 수 있다. 가스의 조성에 따라 1333cm<sup>-1</sup> 피크의 세기가 변화하는데 앞의 SEM 사진에서 볼 수 있었던듯이 CH<sub>4</sub>-Ar-H<sub>2</sub>의 가스조성에서 증착된 박막이 CH<sub>4</sub>-Ar-O<sub>2</sub>의 가스조성에서 증착된 박막에 비하여 다이아몬드 상의 성장이 활발하여 Raman 피크의 세기도 커지고 있다. 즉 다이아몬드 상의 형성이 활발하면 상의 결정성이 향상되어 Raman 피크의 세기가 커지는 것으로 판단된다. 1333cm<sup>-1</sup> 피크의 세기가 증가함에 따라 1585cm<sup>-1</sup> 피크의 세기는 감소하고 있으므로 다이아몬드 상의 형성과 카본 상의 형성이 서로 경쟁적인 관계에 있음을 알 수 있다. 1333cm<sup>-1</sup> 피크의 반가폭이 단결정에 비하여 상대

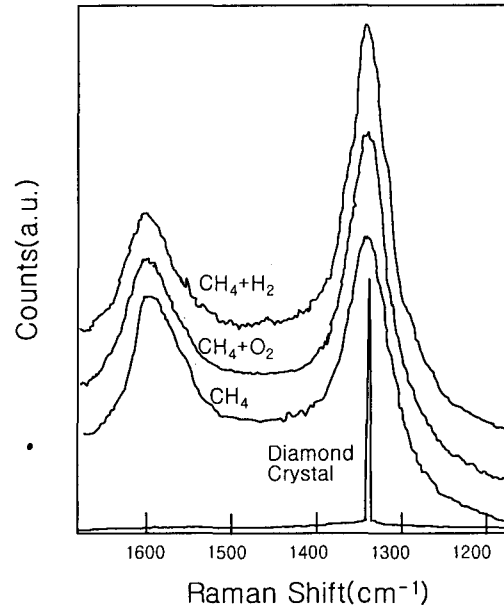


Fig. 3. Micro Raman peaks of DLC films deposited with different gas composition

적으로 매우 큰 것은 미세 결정의 형성에 의해 각 결정의 결정 격자값이 넓은 범위로 존재하며, 일반적인 DLC 막에서 관찰되는 다소의 비정렬 그래파이트 성분에 기인하는 것으로 보고되어 있다.<sup>11, 12)</sup>

Fig. 4는 다른 가스조성에 증착된 DLC 박막의 micro-Vickers 경도값을 비교한 것이다. 코팅 처리가 되지 않은 WC의 경도값이 1072인데 비하여 TiN 코팅된 시판 절삭팁의 경도는 1273이었으며 본 실

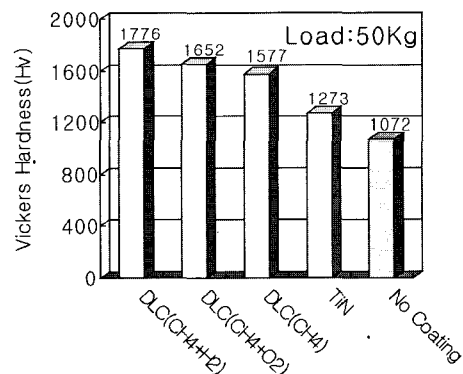


Fig. 4. Micro-Vickers hardness of DLC films deposited with different gas composition

험을 통하여 DLC 박막을 증착한 절삭팁의 경도값은 1577~1776의 범위에 있었다. 가스의 조성에 따른 경도값도 SEM과 micro-Raman 분석 결과와 동일하게  $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$ 의 가스조성에서 증착한 박막의 경도값이  $\text{CH}_4\text{-Ar-O}_2$ 의 가스조성이나  $\text{CH}_4\text{-Ar}$ 의 가스조성에서 증착한 박막에 비하여 높다.

Fig. 5는 코팅되지 않은 WC 절삭팁과 상업적으로 시판되고 있는 TiN 코팅 절삭팁 그리고 본 실험에  $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$ 의 가스조성에서 증착한 DLC 박막 코팅 절삭팁의 내마모 특성을 알루미늄의 절삭실험을 통하여 비교한 것이다. 절삭조건은 Table 2와 같고, 윤활유를 사용하지 않은 건식 절삭이었다. Fig. 5a)는 절삭팁의 측면 마모에 해당하는 Flank wear land 폭의 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에서  $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$

의 가스조성으로 DLC 박막을 코팅한 절삭팁은 20Km의 절삭길이까지 마모가 거의 발생하지 않음을 알 수 있다. 이에 비하여 TiN 코팅 절삭팁이나 코팅처리가 되지 않은 절삭팁의 경우는 5Km에 해당되는 초기의 절삭길이에서도 200 $\mu\text{m}$  이상의 Flank wear land가 형성되는 마모를 나타내고 있다. ISO (International Organization for Standardization)에 의하면 Flank 마모의 한계를 Flank wear land 폭 300 $\mu\text{m}$ 로 정하고 있다. 따라서 TiN 코팅 절삭팁이나 코팅처리가 되지 않은 절삭팁의 수명한계는 약 15Km의 절삭길이에 해당된다. 이에 비하여 DLC 코팅 절삭팁은 30Km의 절삭길이에서도 구의 수명이 유지됨을 알 수 있다. Fig 5b)는 절삭팁의 상면마모에 해당되는 Crater wear depth 변화를 나타낸 것이다. ISO의 규정에 의하면 절삭팁의 Crater wear depth의 한계가 140 $\mu\text{m}$ 이므로 30Km의 절삭길이까지 3종류의 절삭팁이 모두 공구수명을 유지하고 있다. 그러나 상대적인 비교에서 DLC 코팅 절삭팁이 1/3 이하의 Crater 마모를 보이고 있다. 일반적인 강의 절삭에 있어서 TiN 코팅 절삭팁이 코팅되지 않은 절삭팁에 비하여 5배 이상의 수명을 가지는 것으로 보고되고 있으나<sup>3)</sup>, 본 실험에서 확인할 수 있듯이 TiN 코팅은 무른 비철금속의 절삭에는 내마모성 향상효과가 크지 않다. 이에 비하여 표면거칠기가 적고, 비철금속과의 마찰계수가 낮은 DLC 코팅은<sup>14)</sup> 내마모성 향상효과가 큼을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 20Km 절삭길이까지 절삭실험이 진행된 상태에서 관찰한 각 절삭팁의 Crater 마모면을 촬영한 사진이다. Fig. 6a)에서 DLC 코팅 절삭팁은 마모가 거의 관찰되지 않고 코팅면도 잘 유지되고 있으나, Fig. 6b)의 TiN 코팅 절삭팁은 코팅이 박리되었거나, 약간의 알루미늄합금 피삭물이 소착되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 6c)에서 코팅되지 않은 절삭팁은 Crater 마모가 상당히 진행되고 있고, 알루미늄합금 피삭물의 소착 정도도 심하게 발생되어 있음을 확인할 수 있다.

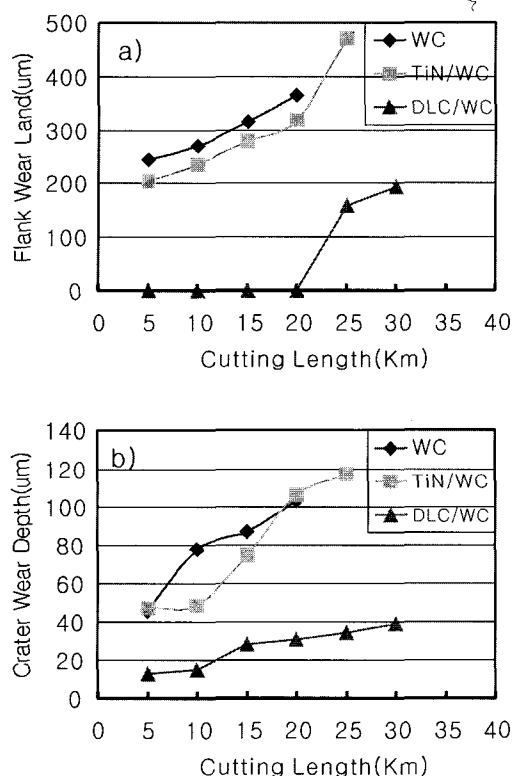


Fig. 5. Wear variations of cutting tools with change of cutting length  
a) flank wear land b) crater wear depth

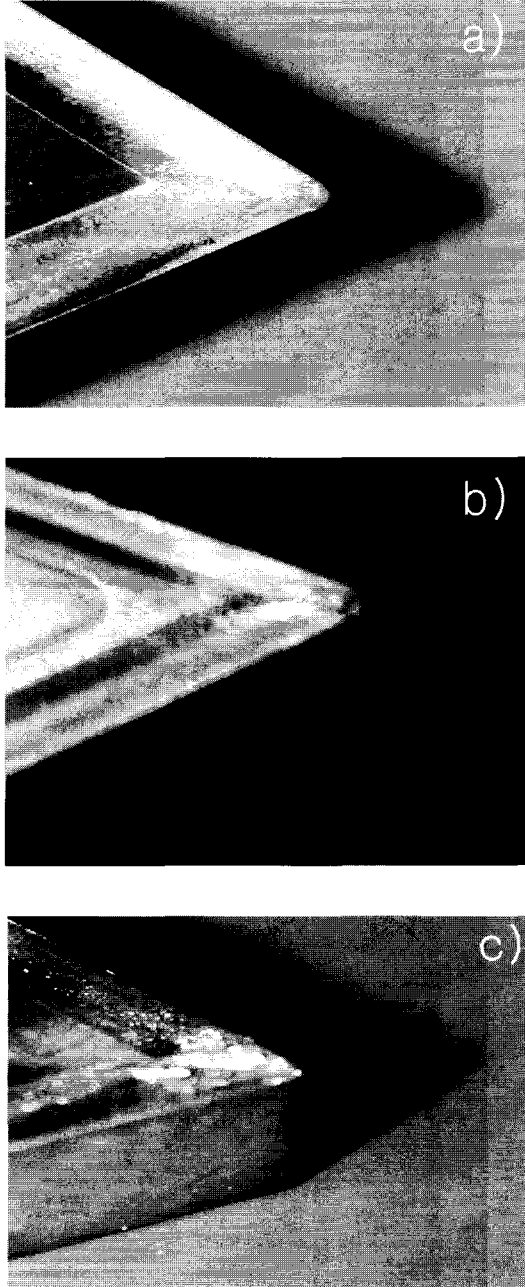


Fig. 6. Optical photographs of Crater wear plane in cutting tools with 20K $\mu$ m cutting length (10 $\mu$ m, cutting material: Aluminium 6061 alloy)  
 a) DLC coated cutting tool deposited with CH<sub>4</sub>-Ar-H<sub>2</sub> gas composition  
 b) TiN coated cutting tool  
 c) Non coated cutting tool

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PECVD법에 의하여 DLC 박막을 증착하고, 증착가스 조성에 따른 박막의 기계적 특성 변화를 조사하였으며, 코팅되지 않은 절삭팁, TiN 코팅된 절삭팁 그리고 DLC 코팅된 절삭팁의 마모특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 캐패시터 타입의 PECVD 장치와 가속 그리드를 사용하여 미세 결정체의 DLC 박막을 얻을 수 있었다.

2) CH<sub>4</sub>-Ar 기본 가스조성에 H<sub>2</sub>를 소량 첨가했을 때 O<sub>2</sub>를 소량 첨가하거나 가스를 첨가하지 않았을 때에 비하여 박막의 성장속도가 빠르고 표면거칠기가 적었으며, 미세경도값도 우수하였다.

3) 알루미늄합금의 절삭시험 결과 DLC를 코팅한 절삭팁이 TiN이나 코팅하지 않은 절삭팁에 비하여 피삭재인 알루미늄합금과의 반응이 적었으며, 공구수명도 3배 이상 향상되었다.

#### 참고문헌

1. Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater., 8 (1999) 1659.
2. A. Gangopadhyay, Tribology Letters 5 (1998) 25.
3. M.S. Kang, W.S Lee, Y.J. Baik, K.W Chae and D. S. Lim, J. of Korean Ceramic Society, 1 (2001) 34.
4. S.H. Kim, Y.S Park and J.W. Lee, J. of Korean Association of Crystal Growth, 1 (1994) 92.
5. S.H. Lee and D.C. Lee, J. of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. 7 (1998) 552.
6. S. Amirhaghi, H.S. Reehal, R.J.K. Wood and D. W. Wheeler, Surface and Coating Technology 135 (2001) 126.

7. T. Sharda, D.S. Misra and D.K. Avasthi, *Vacuum* 11 (1996) 1259.
8. K.M. McNamara, K.K. Gleason and C.J. Robinson, *J. Vac. Sci. Technol.*, 10 (1992) 3143
9. J.H. Hyeong, H.S. Cho, S.H. Hong, Y.J. Kim, S. D. Kim and H.J. Kim, *Korean J. Cryst.*, 1 (1995) 14.
10. N. Ali, W. Ahmed, C.A. Rego, Q.H. Fan, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1464.
11. S.A. Catledge and Y.K. Vohra, *J. Appl. Phys.* 11 (1998) 6469.
12. S. Buhlmann E. Blank, R. Haubner and B. Lux, *Diamond Relat. Mater.*, 8 (1999) 194.
13. Y.L. Su, W.H. Kao, *J. Mater. Sci.*, 1 (2001) 189.
14. R.F. Huang, C.Y. Chan, C.H. Lee, J. Gong, K.H. Lai, C.S. Lee, K.Y. Li, L.S. Wen, C. Sun, *Diamond Relat. Mater.*, 9 (2001) 1850.