

Characteristics of Diamond Films Deposited on Cemented Tungsten Carbide Substrate

金 奉 遵* · 朴 相 鉉** · 朴 在 潤***
(Bong-Joon Kim · Sang-Hyun Park · Jae-Yoon Park)

Abstract - Diamond films were deposited on the cemented tungsten carbide WC-Co cutting insert substrates by using both microwave plasma chemical vapor deposition(MWPCVD) and radio frequency plasma chemical vapor deposition (RFPCVD) from CH₄-H₂-O₂ gas mixture. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques were used to investigate the microstructure and phase analysis of the materials and Raman spectrometry was used to characterize the quality of the diamond coating. Diamond films deposited using MWPCVD from CH₄-H₂-O₂ gas mixture show a dense, uniform, well faceted and polycrystalline morphology. The compressive stress in the diamond film was estimated to be (1.0~3.6)±0.9 GPa. Diamond films which were deposited on the WC-Co cutting insert substrates by RFPCVD from CH₄-H₂-O₂ gas mixture show relatively good adhesion, very uniform, dense and polycrystalline morphology.

Key Words : Diamond film, MWPCVD, RFPCVD, WC-Co substrate, Raman spectrum

1. 서 론

다이아몬드 박막의 응용분야는 기계적, 열적, 광학적, 반도체적 응용분야로 나눌 수 있고, 기계적 응용분야로서는 대표적으로 절삭공구용 재료개발을 예로 들 수 있다. 기존의 초경절삭공구를 다이아몬드코팅 절삭공구로 대체함으로써 공구의 수명이 증가되고, 공구와 모재사이의 계면마찰력을 감소시킴으로써 모재표면의 조도가 증가되고, 공구의 마모가 감소하며, 공구의 마모와 칩의 흐름이 원활하고, 열전도율과 공구의 내열성이 좋아짐에 따라 모재와 공구사이의 화학작용의 감소하게 된다.

초경합금의 결합재로서 사용된 코발트가 기판표면에서 촉매작용을 하여 다이아몬드상 탄소성분보다 비다이아몬드상 탄소성분을 우선적으로 생성시키고, 코발트를 과도하게 제거하면 기계적으로 약한 기판표면이 되기 때문에 오히려 다이아몬드 막의 부착력을 증가시키는데 방해가 된다. 따라서 초경합금기판 위에 다이아몬드 막을 부착력이 좋고, 균일하게 성장시키는 것은 어려운 기술이다.

오늘날 많이 사용하는 내마모용 다이아몬드 코팅법은 열필라멘트 CVD법^{1,2,3}과 마이크로파 플라즈마 CVD법⁴이고, 최근에는 직류 플라즈마제트 CVD법^{5,6}이 소개되고 있다.

1985년 일본 무기재료연구소의 Matsumoto에 의하여 개발된 13.56[MHz] 유도형 고주파 플라즈마 CVD법은 많은 연구자들이 실리콘기판 위에 다이아몬드 결정이 성장된다고 보고하였다.^{7,8} 일반적으로 고주파 플라즈마CVD법에 의한 다이아몬드 막은 작은 결정입계를 가지며, 여러 가지 기판에 대하여 부착력이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 초경합금기판 위에 다이아몬드 막을 균일하게 성장시켰다는 보고는 거의 없었다.

본 연구에서는 초경합금 절삭용 인서트 기판 위에 마이크로파 플라즈마 CVD법과 13.56[MHz] 유도형 고주파 플라즈마CVD법으로 초경합금기판의 전처리, 핵생성, 막의 성장으로 구성된 3단계 공정으로 각각 다이아몬드 막을 성장시키고, 성장된 다이아몬드 막의 전자현미경에 의한 표면형상, X-선 회절기에 의한 결정성, 라만 분광기에 의한 물질동정과 잔류응력에 관하여 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 실험방법

실험에 사용한 마이크로파 플라즈마CVD(MWPCVD) 장치와 유도형 고주파 플라즈마CVD(RFPCVD)장치의 개략도는 그림 1과 같다. 그림 1-(a)의 마이크로파 플라즈마 CVD 장

* 學生會員 : 慶南大學 大學院 電氣工學科 碩士課程

** 正 會 員 : 慶南大學 電子電氣工學部 教授 工博

*** 正 會 員 : 慶南大學 電子電氣工學部 教授 工博

接受日字 : 2004年 4月 29日

最終完了 : 2004年 6月 3日

치는 주파수가 2.45[GHz]이고, 최대출력이 1.5[KW]인 일본 고주파(주)의 제품이다. 석영반응관의 직경은 50[mm]이고, 길이는 400[mm]이며, 반응관 내부에 있는 기판지지대의 상부는 직경 25[mm]의 Si₃N₄ 봉이며, 그 하부는 직경 25[mm]의 구리 봉으로 되어있고, 구리 봉 내부에 냉각수가 순환하게 되어 있다. 기판과 기판지지대는 별도의 가열장치를 사용하지 않고, 마이크로파에 의한 플라즈마와 유전 및 유도 가열에 의해서만 가열되었다. 그림 1-(b)의 고주파 플라즈마 CVD장치는 실험실에서 설계·제작하였다. 전원장치는 진공관 4CX3000을 출력관으로 사용하고 발진주파수가 13.56[MHz]이며, 출력용량이 3[KW]이다. 석영반응관은 직경이 50[mm]이며, 길이가 750[mm]이다. 유도코일(working coil)은 직경이 1/4[inch]인 동관을 사용하여 내경이 60[mm]가 되도록 9회 감았고, 탱크 전류에 의한 유도코일의 과열을 방지하기 위하여 그 내부에 냉각수가 흐르도록 하였다. 석영반응관이 들어간 유도코일과 13.56[MHz]의 고주파전원과의 임피던스 정합은 유도코일 양단에 설치된 진공가변콘덴서를 조절하여 진행전력이 최대가 되고, 반사전력이 최소가 되도록 조절하였다. 반응관은 송풍기로 공냉시켜 석영반응관이 과열되어 석영반응관벽이 스퍼터링되는 것을 억제하였다. 반응관 내에는 기판지지대로 직경 30[mm]이고, 두께가 3[mm]인 석영원판에 직경 10[mm]의 석영관을 붙여서 사용하였다. 기판대의 위치에 따라 기판의 온도가 달라지며, 기판온도를 일정하게 유지하기 위하여 기판 지지대의 윗 부분이 유도코일의 아랫부분의 권선과 일치되도록 하였다. 기판과 기판지지대는 별도의 가열장치를 사용하지 않고, 고주파에 의한 플라즈마와 유도 가열에 의해서만 가열되었다.

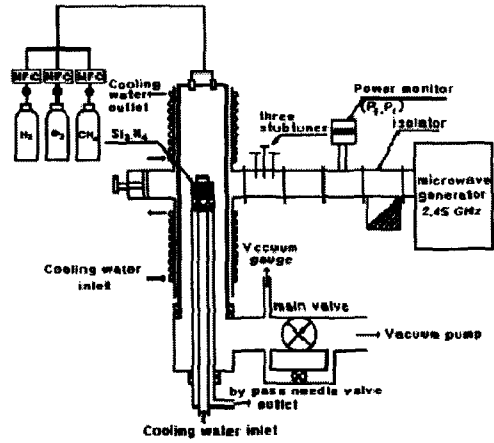
실험에 사용한 가스는 6N의 수소, 5N의 산소, 3N의 메탄 가스를 사용하였으며, 가스의 유량조절은 MFC (mass flow controller, Ueshima, 5850TR, Japan)로 하였다. 반응관 내의 압력은 주밸브를 차단하고 바이패스 니들밸브로 조절하였으며, 반응관 압력은 바라트론(baratron, MKS, 626A13TBE)으로 측정하였다.

기판으로는 실용성을 높이기 위하여 시중에 판매되고 가장 많이 사용하는 (주) 대한중석에서 제조한 곡률반경이 8[mm]인 초경합금 삼각형 인서트인 TPGN110308 K10과 정방형 인서트인 SPGN090308 K10을 사용하였다.

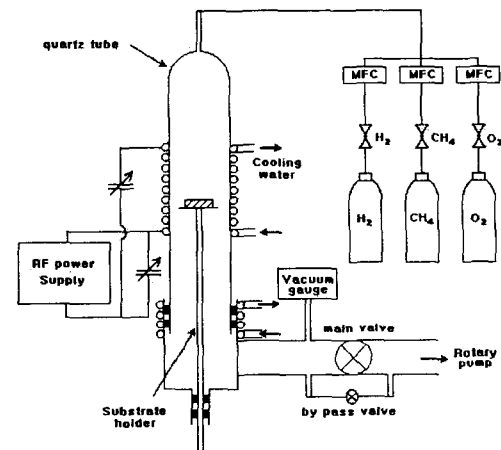
초경합금 기판 위에 성장되는 다이아몬드 막이 균일하게 성장되고, 초경합금 기판에 대한 부착력이 우수하고, 다이아몬드 막의 표면조도를 좋게 하기 위하여, 그림 2와 같은 기본 공정을 정하였다.

초경합금 기판의 전처리에는 기판표면의 Co성분을 제거하기 위한 질산처리, 기판표면의 연마와 기판의 세척 공정으로 나눌 수 있다. 질산처리는 초경기판을 1 몰의 질산용액에 약 20분간 담겨 초경기판 표면에 있는 코발트성분을 제거하였다. 초경기판 표면의 연마공정은 앞선 연구에서는 기판표면을 3[μm]의 다이아몬드 페스트로 연마하였지만, 재현성과 제조원가를 줄이는 방안으로 약 백[μm]의 다이아몬드 입자들을 메타놀 용액에 기판과 함께 넣고 초음파 세척기로 약 20분간 연마하였다. 또한 앞에서 행한 연구에서는 초경합금 기판을 수소-산소 플라즈마로 탈탄처리 하였으나⁹⁾, 본 공정에서는 성장되는 다이아몬드 막의 제품성(시중에 판매되는 WC-Co의 초경합금 인서트는 결합제로 들어간 코발트(Co)가 균일하

게 분포되어있지 않고, 편재되어 있는 경우가 많고, 코발트를 제거하면 초경기판표면이 기계적으로 취약하여지기 때문에 질산처리와 탈탄공정을 거치면서, 질삭공구에서 가장 중요한 초경인서트 기판의 모서리 부분이 손상을 받는 경우가 많았다.)에 문제가 있어서 탈탄공정을 생략하였다.



(a) MW plasma CVD apparatus



(b) RF plasma CVD apparatus

그림 1 플라즈마 CVD장치의 개략도

Fig. 1. A schematic diagrams of plasma CVD apparatus.

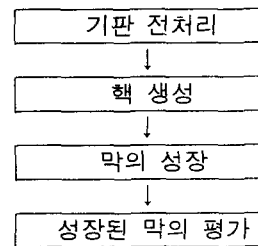


그림 2 다이아몬드 코팅의 기본공정

Fig. 2. Standard process of diamond coating.

전처리 공정이 끝난 초경합금기판은 마이크로파 플라즈마

CVD장치 또는 고주파 플라즈마 CVD장치 내의 기판지지대로 옮겨져 다이아몬드 핵생성과 성장공정을 거치도록 하였다. 다이아몬드 핵생성 밀도를 높게 하여야만 다이아몬드 핵과 기판과의 접촉면적이 증가되므로, 반응초기 10~20 분간은 수소에 대한 메탄의 농도를 두 배로 증가시켜, 초기 핵생성 밀도가 증가되도록 하였다. 막의 성장공정에는 수소-메탄 플라즈마계와 수소-메탄-산소 플라즈마계 두 가지로 설정하였다. 초경합금 기판 위에 성장되는 막의 입자크기를 작게 하고, 다이아몬드 막의 결정성은 감소되지만 초경합금 기판에 대한 다이아몬드 막의 부착력을 증가시키기 위하여 성장조건은 앞에서 행한 연구를 기초로 하였으나, 특히 마이크로파 플라즈마 CVD에서는 마이크로파 전력을 앞선 연구의 1150[W]에 비하여 약 1/2로 설정하였다. 성장된 막의 평가에는 막이 초경합금기판 전체에 균일하게 성장되었는가, 성장된 입자의 크기가 작은가, 기판의 변과 코너부분에 막이 잘 성장되었는가에 중점을 두었다.

초경합금기판 위에 성장된 막은 육안과 금속현미경으로 막의 표면형태를 조사하였고, 이때 막이 초경합금기판 위에 균일하게 성장되었는지, 초경합금 기판에 대한 막의 부착력이 약하여 막이 일어난 부분이 있는지를 조사하였으며, 반복적으로 성장시킨 결과 막이 초경합금기판 위에 불균일하게 성장되거나, 초경합금기판에 대한 막의 부착력이 약하여 막이 일어난 부분이 있는 시료의 성장조건은 배제하였다. 초경합금 기판에 성장된 막의 성분을 조사하기 위하여 X-선 회절장치(Philips, X'Pert-MPD System)로 격자면 간격(d-space)을 측정하였으며, 성장된 탄소막의 비정질탄소성분을 조사하기 위하여 라만분광기(Raman Spectroscopy, Renishaw, System 2000)로 라만 스펙트럼을 조사하였고, 성장된 탄소막의 표면형상을 주사형 전자현미경(Scanning Electro Microscopy, SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 관찰하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

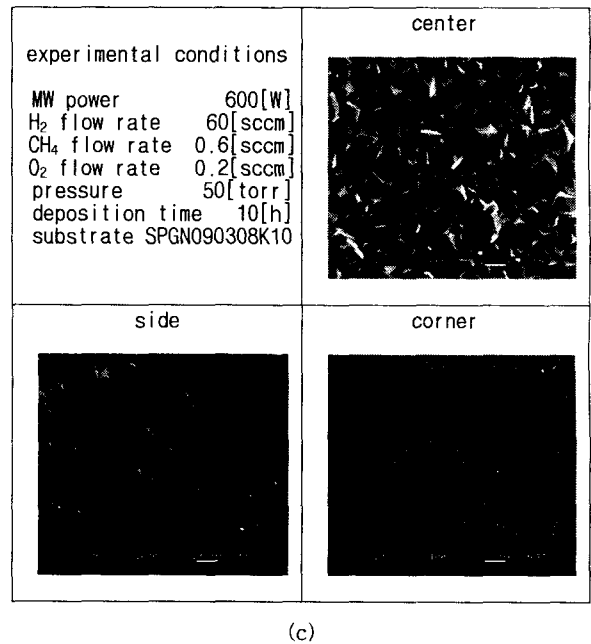
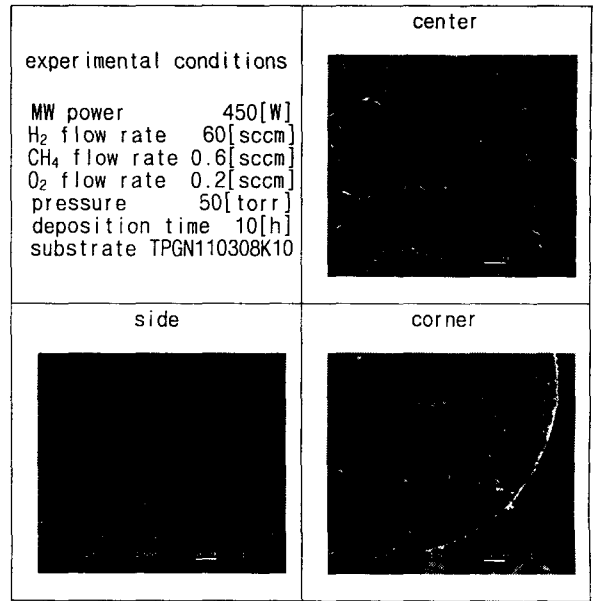
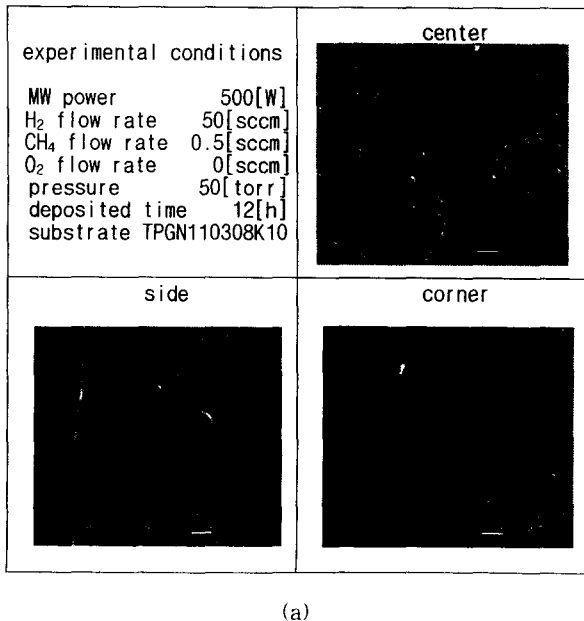


그림 3 MWPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 막의 표면형상

Fig. 3. Surface morphologies of the films deposited on cemented tungsten carbide substrate by MWPCVD.

그림 3은 수소-메탄-산소의 혼합가스로부터 마이크로파 플라즈마CVD법으로 초경합금 절삭용 삼각형인서트(TPGN 110308 K10) 또는 정방형 인서트(SPGN090308 K10)에 다이아몬드 막을 성장시키고, 인서트의 중앙, 변 그리고 코너 부분의 표면형상을 전자현미경으로 관찰한 것이다.

그림 3(a)는 마이크로파 전력 500[W], 수소유량 50[sccm], 메탄유량 0.5[sccm], 반응관 압력 50[torr]로 하고, 전처리 한 초경합금 절삭용 삼각형 인서트기판 위에 12시간 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형상이다. 중앙부분은 매우 작은 밀립

자의 탄소 막이며, 입자의 크기는 sub-micron 정도로 보인다. 인서트의 변 부분에 성장된 막은 일반적인 기상합성 다이아몬드의 성장에서 수소에 대한 메탄의 농도가 고 농도인 경우에 성장되는 다이아몬드 막의 형태를 나타내고 있으며 (220)면이 발달되어 있다. 곡률반경이 8[mm]인 모서리부분의 막은 비교적 균일하게 성장되었고, 가장자리에 가까울 수록 막의 성장률이 증가되는 것을 알 수 있다. 즉 가장자리에는 결정질 다이아몬드 막이 빠르게 성장되고, 중앙에 다가갈수록 미립 다이아몬드상 탄소막이 느리게 성장된다는 것을 알 수 있다. 이는 마이크로파 전력이 낮기 때문에 플라즈마 내의 활성종이 적고, 기판의 가장자리 부분에 전계가 집중되고, 플라즈마가 집중되기 때문인 것으로 생각된다.

그림 3(b)는 초경합금기판 위에 성장되는 다이아몬드 막의 결정성을 높이기 위하여, H₂-CH₄ 플라즈마에 산소를 첨가한 H₂-CH₄-O₂ 플라즈마로부터 초경합금기판 위에 성장된 다이아몬드 막을 나타낸 것이다. 마이크로파 전력을 450[W]로 줄이고 성장시간을 15시간으로 조금 증가시킨 것은 H₂-CH₄ 플라즈마에 산소를 첨가하기 때문에 결정성이 좋아질 것이고, 결정성이 너무 좋아지면 기판에 대한 다이아몬드 막의 부착력이 감소될 것을 우려하여, 마이크로파 전력을 감소시켜 기판의 온도를 낮게 함으로서 부착력 감소를 보완하고자 하였다. 또한 메탄유량에 대한 산소유량의 비는 1/3로 하였으며, 이는 앞선 연구의 결과에서 메탄유량에 대한 산소유량의 비가 높을수록 비다이아몬드상 탄소성분이 많이 에칭되지만, 이 비가 1/2을 넘게되면 비다이아몬드상 탄소뿐만 아니라 다이아몬드 입자까지도 에칭되기 때문이다.¹⁰⁾ 인서트의 중앙부분에 성장된 입자들은 전형적인 화학기상성장법으로 성장된 다이아몬드 입자의 형태이고, 다이아몬드 입자의 크기도 약 1~2[μ m]으로 매우 작게 성장되었다. H₂-CH₄ 플라즈마계인 (a)와 다른 것은 산소첨가로 인하여 비다이아몬드상 탄소성분을 재가산화(에칭)하여 다이아몬드 성장에 필요로 하는 활성종으로 변화시키는 것이다. 인서트의 변 부분에서 막은 매우 균일하게 성장된다는 것을 알 수 있다. 모서리부분에서 성장된 막은 비교적 고르게 잘 성장되었지만, 인서트 표면에 이물질이 있는 것은 석영반용판 벽에 성장된 탄소막이 거듭된 실험으로 두꺼워지고, 산소플라즈마 또는 OH플라즈마에 의하여 재가산화되는 과정에서 완전히 에칭되어 가스화되지 못하고, 기판표면으로 낙하된 것으로 보이며, 이는 석영반용판을 자주 교체하면 해결될 것으로 생각된다.

그림 3(c)는 마이크로파 전력을 450[W]에서 600[W]로 높이고, 기판으로 삼각형 인서트 대신에 정방형 초경합금 절삭용 인서트(SPGN 090308 K10)위에 성장시킨 다이아몬드 막의 표면형태를 나타낸 것이다. 인서트의 중앙부분에는 결정성이 매우 좋고, 입자크기가 3~4[μ m]인 다이아몬드 입자들이 성장되었다. (b)에 비하여 다이아몬드 입자의 크기가 증가되었고, 다이아몬드 입자의 형상이 더욱 명확하게 보인다. 이는 다이아몬드 입자의 표면과 입계에 있던 비정질 탄소성분이 기판온도의 상승에 따라 적게 성장되었고, 또한 산소첨가로 인하여 비정질 탄소성분이 더 많이 에칭된 것으로 생각할 수 있다. 인서트의 변부분에서 결정성이 좋은 다이아몬드 입자들이 성장되었지만, 입자는 크기가 약 5~8[μ m]로 (b)의 경우보다 크게 성장되었다. 인서트의 모서리부분에는 고르게 성장되었지만, 입자의 밀도가 낮다. 이는 마이크로파 전력의 증

가로 (b)에 비하여 기판온도가 약 90[$^{\circ}$ C]상승되어서 초기 핵 생성밀도가 적어졌기 때문이라 생각된다.

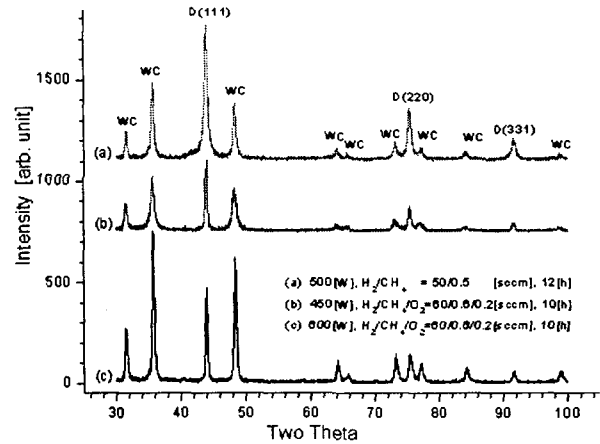


그림 4. MWPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 막의 X-선 회절도

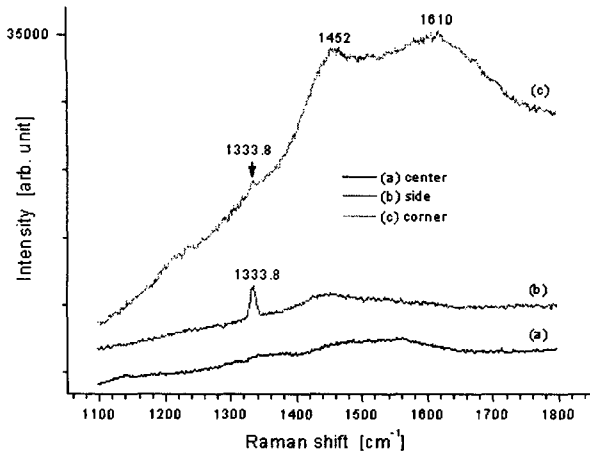
Fig. 4. X-ray diffraction curves of the films deposited on cemented tungsten carbide substrate by MWPCVD.

그림4는 박막용 XRD로 그림3의 코팅된 초경합금 인서트의 중앙부분의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 격자면 간격 (d-spacing)이 2.51900[\AA], 1.25993[\AA], 1.07262[\AA]에 피크가 나타났으며, 이는 천연다이아몬드 결정의 2.060[\AA], 1.25884[\AA], 1.07443[\AA]에 거의 일치하는 것으로써 다이아몬드 결정의 (hkl)가 각각 (111), (220), (331)인 피크에 해당하며, 그 이외에 나타나는 다수의 피크는 초경합금기판의 WC의 피크이다. 천연다이아몬드의 (111), (220), (331)의 피크의 감도비가 100:25:16이다.

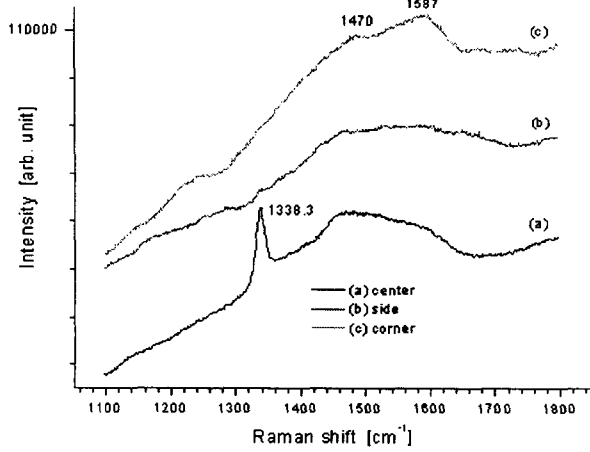
H₂-CH₄ 플라즈마계로부터 초경합금기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 XRD 그림 4(a)에서는 D(111), D(220), D(331)의 감도비가 100:39:16로 (220)의 감도가 다소 높게 나타났고, 이는 그림 3(a)에서 가장자리 부분에 성장된 다이아몬드 막의 영향으로 생각된다. 그리고 중앙부분의 미립자들도 다이아몬드의 미립자인 것으로 판단된다.

H₂-CH₄-O₂ 플라즈마계로부터 초경합금기판 위에 성장된 다이아몬드 막의 XRD (b)에서는 D(111), D(220), D(331)의 감도비는 100:32:10이며, (a)에 비하여 D(111)면이 다소 발달되었음을 알 수 있다. 또한 D(111)피크의 반가폭이 그림 4(a)에 비하여 매우 적어진 것은 다이아몬드의 결정성이 좋아졌다는 것을 의미한다. 이는 산소첨가로 인하여 비다이아몬드상 탄소성분이 에칭되었기 때문이라 생각된다.

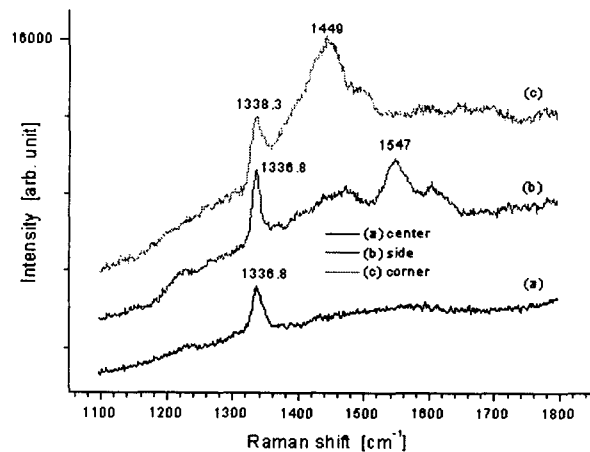
그림 4(b)보다 마이크로파 전력을 증가하여 성장시킨 다이아몬드 막의 XRD인 그림 4(c)에서 D(111), D(220), D(331)의 감도비는 100:18:6이며, 그림 4(b)에 비하여 D(111)면이 매우 발달되었음을 알 수 있다. 또한 초경합금 기판인 WC의 피크가 다이아몬드 피크에 비하여 상대적으로 증가된 것은 다이아몬드 입자의 밀도가 적기 때문에 초경합금기판이 X-선에 많이 노출되었다는 것을 의미한다.



(A) Raman spectrum of fig. 3-(a)



(B) Raman spectrum of fig. 3-(b)



(C) Raman spectrum of fig. 3-(c)

그림 5. MWPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 막의 라만 스펙트럼

Fig. 5. Raman spectra of the films deposited on cemented tungsten carbide substrate by MWPCVD.

그림 5는 MWPCVD법으로 H₂-CH₄ 또는 H₂-CH₄-O₂의 혼합가스로부터 초경합금기판 위에 성장된 막의 마이크로 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 사용된 라만 스펙트럼의 측정정도는 ±1.5[cm⁻¹]이다.

라만 분광법은 표면물성분석법이며, 물질확인 및 물질이 받는 스트레스와 분산의 정도를 확인하는데 대단히 중요한 도구이다. 가시광선 라만에 있어서 sp² 결합에 의한 라만피크의 감도는 sp³ 결합에 의한 감도에 비하여 약 50~230배 강하다. DLC 막의 라만 스펙트럼에서 단결정 다이아몬드와 흑연은 각각 1332와 1580[cm⁻¹]이지만, 미결정이거나 분산되면 라만 선이 낮은 주파수쪽으로 이동되고, 스트레스를 받으면 높은 주파수쪽으로 이동한다. D-line(sp³ bonding)은 1310~1345 [cm⁻¹], 분산된 흑연(sp² bonding)은 ~1355과 ~1570[cm⁻¹]에 한 쌍의 피크로 나타나며, 비정질 수소화탄소(a-C:H)에 의한 1520[cm⁻¹]부근의 피크, 비정질 탄소망에 침투한 흑연상 탄소층(sp² bonding)에 의한 1550[cm⁻¹]부근의 피크 등이 알려져 있다.¹¹⁾ 또한 마이크로-다이아몬드 막(micro-crystalline diamond film) 또는 나노다이아몬드 막(nano-crystalline diamond film)의 연구에서 1130과 1470[cm⁻¹]부근의 피크가 작은 양의 나노다이아몬드 결정을 나타내었고, 1220[cm⁻¹]부근의 피크는 마이크로 다이아몬드결정을 나타내었다고 발표하였다.^{12,13)}

산소를 첨가하지 않은 그림 5(A)에서 코팅된 인서트의 중앙부분을 측정된 (a)에서는 막이 얇아서 감도가 (b)와 (c)에 비하여 매우 낮지만, (a)만을 단독으로 라만 스펙트럼을 그려보면, 1333.8[cm⁻¹]부근에 작은 다이아몬드 피크가 있고, 1450 [cm⁻¹]와 1553[cm⁻¹]부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있다. 이 피크는 비정질 탄소성분을 나타내는 피크이다. 코팅된 인서트의 변 부분을 측정된 (b)에서는 1333.8[cm⁻¹]에 다이아몬드 피크를 나타내고, 1450[cm⁻¹]부근에 완만하고 적은 피크가 있다. 이는 변 부분의 다이아몬드 막에는 산란된 sp³ 밴드에 기인된 비정질 다이아몬드상 탄소성분은 약간 존재하지만, sp² 밴드에 의한 즉 흑연상 탄소성분은 매우 적다는 것을 나타낸다. 코팅된 인서트의 모서리 부분을 측정된 (c)에서는 1333.8[cm⁻¹]에 다이아몬드의 매우 작은 피크가 있고, 1450[cm⁻¹]부근과 1610[cm⁻¹]부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있다. 이는 바이트의 코너 부분에 성장된 다이아몬드 막에는 비정질 탄소성분(다이아몬드상 탄소성분 및 흑연상탄소성분)이 많이 함유되었다는 것을 나타내고 있다.

산소를 첨가한 그림 5(B)에서 인서트의 중앙부분을 측정된 (a)에서는 1338.3[cm⁻¹]에 다이아몬드 피크가 있다. 또한 1450[cm⁻¹] 부근에 완만한 피크가 있으며, 이는 중앙부분의 다이아몬드 막내에 존재하는 비정질탄소성분에는 다이아몬드상 탄소성분이 흑연상 탄소성분보다 많이 존재한다는 것을 의미한다. 변 부분을 측정된(b)에서는 1338[cm⁻¹]부근에 다이아몬드의 피크의 흔적만이 보이고, 1460[cm⁻¹]부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있다. 모서리 부분을 측정된 (c)의 라만 스펙트럼에서는 1450[cm⁻¹]부근과 1587[cm⁻¹]부근에 중심을 둔 완만한 피크가 있다. 이는 인서트의 코너 부분에 성장된 다이아몬드 막에는 다른 부분에 비하여 비정질 탄소성분이 많이 함유되었다는 것을 나타내고 있다.

마이크로파 전력을 상승시킨 그림 5(C)에서는 코팅된 인서트의 중앙, 변, 모서리 부분을 측정된 (a), (b), (c)스펙트럼에서

각각 1336.8, 1336.8, 1338.3[cm⁻¹]에 다이아몬드 피크가 있고, 특히 중앙부분(a)에는 다이아몬드 이외의 피크는 보이지 않는다. 변 부분(b)에서는 1547[cm⁻¹]에 중심을 둔 흑연상 탄소성분의 작은 피크가 있고, 모서리 부분(c)에는 1450[cm⁻¹]에 중심을 둔 비정질 다이아몬드상 탄소성분의 완만한 피크가 있다.

다이아몬드 막의 잔류응력은 다이아몬드 막의 기판에 대한 부착력과 밀접한 관계가 있고, 특히 초경합금 인서트의 다이아몬드 코팅의 실용화에서는 대단히 중요한 요소이다. Q. H. Fan 등이 사용한 다이아몬드 막의 잔류응력 방정식은 $\sigma = -0.567(v_m - v_0)$ [GPa]이고, 단, v_m 은 응력을 받고있는 다이아몬드 막에서 측정된 라만 천이이고, v_0 는 1332 [cm⁻¹]이다.¹⁴⁾ 그림 5A로부터 계산된 다이아몬드 막의 잔류응력은 약 1.0[GPa]이며, 그림 5B(a)로부터 계산된 막의 잔류응력은 약 3.6[GPa]이다. 또한 그림 5C에서 막의 잔류응력은 인서트의 중앙부분과 변 부분에서는 약 2.7[GPa]이고, 모서리 부분에서는 약 3.6[GPa]로 계산되었다. 측정정도를 고려하면, 그림 5의 다이아몬드 막의 잔류응력은 (1.0~3.6)±0.9[GPa]가 된다. 이는 W. Tang 등이 초경합금 인서트에 직류아크 플라즈마법으로 성장된 다이아몬드 막의 잔류응력은 2.3~3.1 [GPa]였다고 보고한 것과 비슷한 잔류응력이다.⁵⁾

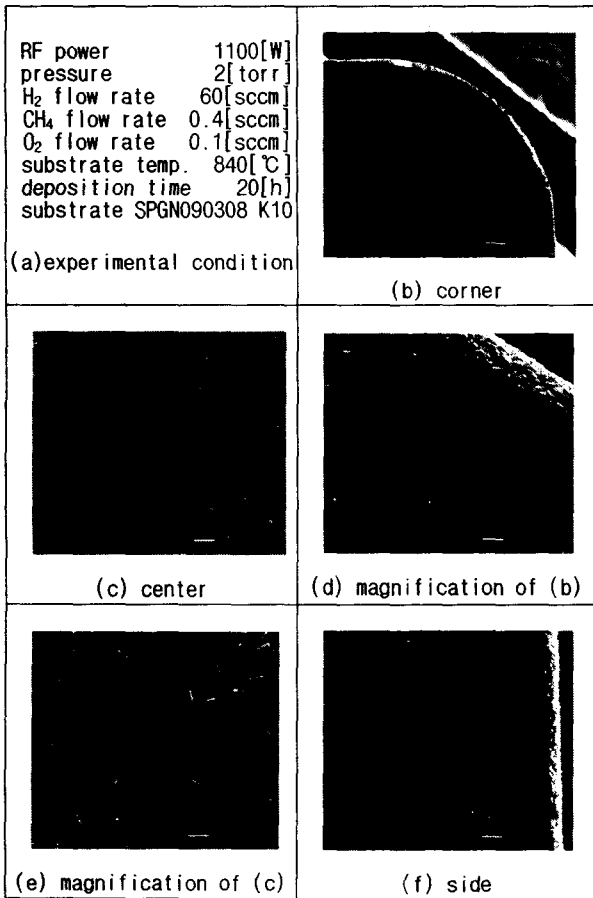


그림 6. RFPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 탄소 막
 Fig. 6. Morphologies of the carbon film deposited on cemented tungsten carbide substrate by RFPCVD.

그림 6 RFPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 탄소 막 그림 6은 수소-메탄-산소의 혼합가스로부터 유도형 고주파플라즈마CVD법으로 전처리 한 초경합금 절삭용 정방형 인서트(SPGN090308 K10)에 탄소 막을 성장시키고, 인서트의 중앙, 변 그리고 모서리 부분의 표면형태를 전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 실험조건을 나타내었고, (b)는 곡률반경이 8[mm]인 모서리 부분의 막을 나타낸 것이고, (c)는 인서트의 중앙부분에 성장된 막이며, (d)는 모서리 부분(b)을 10배 확대한 사진이며, (e)는 중앙부분(c)를 5배 확대한 사진이며, (f)는 인서트의 변부분의 막을 나타낸 것이다. 초경합금 인서트 기판 위에 MWPCVD법으로 성장된 그림3의 마이크로파 플라즈마 CVD법에 의한 다이아몬드 막에 비하여 매우 균일하게 성장된 것을 알 수 있고, 입자의 크기는 약 2~3 [μm]이며, (100)면이 발달되어있다. 인서트 변부분의 가장자리(f)와 코너부분의 가장자리(d)에 비정질 흑연상 탄소가 일부 보인다. 수소에 대한 메탄의 농도가 0.7[%]이고, 메탄에 대한 산소의 농도가 25[%]인 실험조건에서 메탄에 대한 산소의 농도를 조금 증가시키면, 비정질 흑연상 탄소성분이 더 많이 에칭 될 것으로 생각된다.

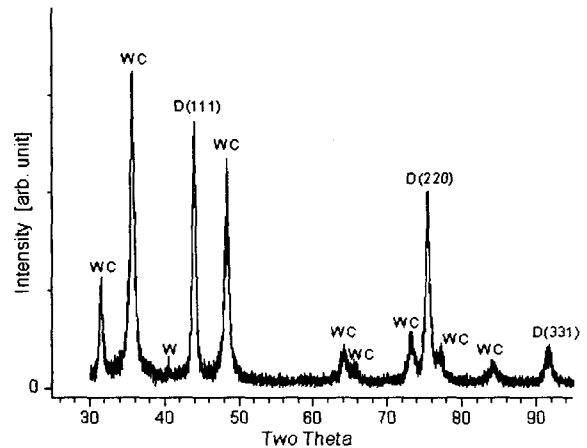


그림 7. RFPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 탄소 막의 X-선 회절도

Fig. 7. X-ray diffraction curve of the carbon film deposited on cemented tungsten carbide substrate by RFPCVD.

그림 7은 박막용 XRD로 측정된 그림8의 코팅된 인서트의 중앙부분에 성장된 탄소막의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 격자면 간격(d-spacing)이 2.06291[Å], 1.26013[Å], 1.07380[Å]에 피크가 나타났다. 이는 천연다이아몬드의 면간격과 거의 일치한다. 다이아몬드 결정의 피크이외에 초경합금 기판인 WC의 피크가 있고, MWPCVD에서는 나타나지 않은 40 [°] 근방에 있는 아주 작은 피크는 W의 피크로서 기판인 WC가 플라즈마에 의하여 탈탄되어 W가 생성된 것으로 생각된다. 성장된 탄소 막의 D(111), D(220), D(331)의 피크의 감도비가 100 : 74 : 11로 천연 다이아몬드의 감도비 100 : 25 : 16에 비하여 D(220)의 감도가 매우 크게 나타났다. 이는 그림 6에서 보는바와 같이 대부분의 다이아몬드 입자들이 [100]방향으로 배향된 것과 일치한다. 따라서 RFPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 탄소 막은 결정질 다이아몬드 막이다.

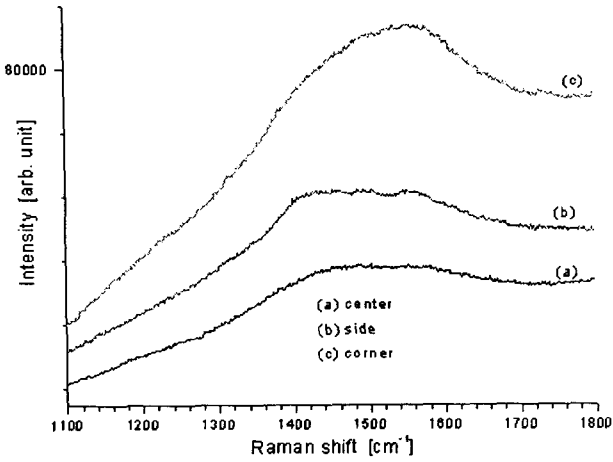


그림 8. RFPCVD법으로 초경합금기판 위에 성장된 탄소 막의 라만 스펙트럼

Fig. 8. Raman spectra of the carbon film deposited on cemented tungsten carbide substrate by RFPCVD.

그림8은 RFPCVD법으로 초경합금인서트 기판 위에 성장된 탄소 막(그림6)의 라만 스펙트럼이다. (a), (b), (c)는 각각 인서트 기판의 중앙부분(그림6(c)), 변부분(그림6(f)), 모서리 부분(그림6(d))에 성장된 막의 라만 스펙트럼이다. 모두 비정질 탄소막인 DLC의 라만 스펙트럼과 비슷한 형태를 나타내었다. 측정된 마이크로 라만 스펙트럼에서 $1332[\text{cm}^{-1}]$ 부근에 다이아몬드 피크가 없는 것으로 보아 성장된 탄소막의 표면에는 결정성 다이아몬드 성분이 매우 적거나 없는 것으로 판단되며, 중앙부분(a)의 완만한 피크의 중심은 $1460\sim 1560[\text{cm}^{-1}]$ 이며, 변부분(b)의 피크는 피크중심이 적은 주파수쪽으로 조금 이동하였으며, 모서리 부분에서는 피크중심이 높은 주파수 쪽으로 조금 이동하였다.

그림6의 탄소막의 표면형상 및 그림7의 X-선 회절도와 알려진 DLC와 나노 및 마이크로 다이아몬드 막의 라만 스펙트럼을 고려하면, RFCVD법으로 초경합금 인서트 기판 위에 성장된 탄소 막의 라만 스펙트럼은 다음과 같이 생각된다. 성장된 탄소막의 표면은 비정질 다이아몬드상 탄소막으로 보이며, 중앙부분은 수소화 탄소막이 우세하고, 변부분은 미립 다이아몬드성분이 다른 부분보다 많으며, 모서리 부분은 다른 부분보다 흑연상 탄소성분이 좀 더 많은 것으로 생각된다.

$\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ 의 혼합가스로부터 RFPCVD법으로 초경합금인서트 기판 위에 성장된 탄소 막을 전자현미경에 의한 표면형상과 X-선 회절에 의한 결정질 다이아몬드 피크와 라만 스펙트럼에 의한 탄소막 표면의 다이아몬드상 탄소막의 피크를 종합하면, 성장된 탄소 막은 다이아몬드 막이며, 다이아몬드 막의 표면은 비정질 다이아몬드상 탄소막으로 되어있다고 판단된다.

초경합금 절삭용 인서트 위에 성장된 다이아몬드 막들의 경도를 측정하기 위하여 마이크로 누프 경도계로 부하를 $100[\text{g}]$ 에서 $1000[\text{g}]$ 까지 증가시키면서 측정하였으나, 다이아몬드 막의 표면에 압흔이 나타나지 않아서 경도측정이 불가능하였다. 이는 성장된 다이아몬드 막의 표면의 경도가 매우

높다는 것을 의미한다.

3. 결 론

마이크로파 플라즈마CVD법과 유도형 고주파 플라즈마 CVD법으로 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 또는 $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 의 혼합가스로부터 전처리 한 초경합금 절삭용 삼각형 인서트(TPGN 110308 K10) 또는 정방형 인서트(SPGN090308 K10) 위에 탄소 막을 성장시키고, SEM, XRD, 라만분광기로 성장된 막의 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전처리 한 초경합금 절삭용 인서트 위에 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소 막은 비교적로 균일하고 조밀하게 성장된 다이아몬드 막이며, 성장된 다이아몬드 막의 잔류응력은 $(1.0\sim 3.6)\pm 0.9[\text{GPa}]$ 이었다. 또한 초경합금 절삭용 인서트의 기계가공에서 사용되는 모서리와 측면 위에 성장되는 다이아몬드 막의 균질성과 표면조도 등 표면형상을 고려하면, 마이크로파전력 $450[\text{W}]$, 수소유량 $60[\text{sccm}]$, 메탄유량 $0.6[\text{sccm}]$, 산소유량 $0.2[\text{sccm}]$, 반응관압력 $50[\text{torr}]$, 기판온도 $770[^\circ\text{C}]$, 성장시간 $10[\text{h}]$ 인 공정이 실용화에 접근할 수 있을 것으로 생각된다.
- 2) 전처리 한 초경합금 절삭용 인서트 위에 유도형 고주파 플라즈마 CVD법으로 고주파전력 $1100[\text{W}]$, 수소유량 $60[\text{sccm}]$, 메탄유량 $0.4[\text{sccm}]$, 산소유량 $0.1[\text{sccm}]$, 반응관압력 $2[\text{torr}]$ 로 하여 20시간 성장시킨 탄소 막은 결정입계가 $2\sim 3[\mu\text{m}]$ 이고, 매우 균일하고, 막의 표면이 비정질 다이아몬드상 탄소성분으로 된 다이아몬드 막이라 판단된다.
- 3) 소규모 실험실에서 CVD법으로 다결정 다이아몬드 막을 초경합금 절삭용 인서트 위에 코팅하는 공정에서는 MWPCVD법으로 코팅하는 것보다 RFPCVD법으로 코팅한 다이아몬드 막이 균일성, 표면조도 등을 고려할 때 더 우수한 것으로 나타났다. 그러나 앞으로 다이아몬드 코팅된 절삭용 인서트의 절삭가공 등 기계적 평가와 실용화를 위하여서는 파이롯 규모의 설비로서 실험을 수행하여야 정확한 결론을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 경남대학교 학술연구구성비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Chatterjee, A. G. Edwards and C. S. Feigerle, "Machining and morphologica evaluation of diamond coated tungsten carbide drills", Journal of material

- science, Vol. 35, pp. 5707-5717, 2000.
- [2] H. Sein, W. Ahmed and C. Rego, "Application of diamond coating onto small dental tools", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, pp. 731-735, 2002
- [3] F.H. Sun, Z.M. Zhang, M. Chen and H.S. Shen, "Fabrication and application of high quality diamond-coated tools", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 129, pp. 435-440, 2002.
- [4] M. Zhibin, W. Jianhua, W. Qingchong and W. Chuanxin, "Adhesion improvement of diamonds on cemented carbides with copper implant layer", *Thin Solid Films*, Vol. 390, pp. 104-106, 2001.
- [5] W. Tang, Q. Wang, S. Wang and F. Lu, "Adherent diamond coating on cemented carbide substrates with different cobalt contents", *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 1700-1704, 2001.
- [6] F. Deuerler, H. Gruner, M. Pohl and L. Tikana, "Wear mechanism of diamond-coated tools", *Surface and Coating Technology*, Vol. 142-144, pp. 674-680, 2001.
- [7] K. E. Spear and J. P. Dismukes, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", pp. 161-163, 1994.
- [8] 구효근, 박상현, 박재윤, 김경환, "고주파 플라즈마 CVD에 의한 저 압력에서의 다이아몬드 막의 성장", *전기학회 논문지*, 50C권, 2호, pp. 49-56, 2001.
- [9] 박상현, "초경합금 기판에 성장된 다이아몬드 막의 특성", *논문집*, 경남대 공업기술연구소, 제14권, 제2호, pp.167-174, 1997.
- [10] 구효근, 이임숙, 박상현, "MWPECVD법에 의한 H₂-CH₄-O₂계로부터의 Diamond합성", *신소재연구소논문집*, Vol. 5, pp. 65-76, 1995.
- [11] K. E. Spear and J. P. Dismukes, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", pp. 412-413, 1994.
- [12] Y. Fu, N.L. Loh, B. Yan, C.Q. Sun and P. Hing, "Control of microstructure coarsening of a Ti substrate during diamond film deposition using Ar/H₂/CH₄ gas mixture", *Thin Solid Films* Vol. 359, pp. 215-220, 2000.
- [13] M.S. Kang, W.S. Lee and Y.J. Baik, "Morphology variation of diamond with increasing pressure up to 400 torr during deposition using hot filament CVD", *Thin Solid Films* Vol. 398-399, pp. 175-179, 2001.
- [14] Q. H. Fan, J. Gracio, E. Pereira, N. Ali and W. Ahmed, "Study of diamond adhesion behavior on chromium and titanium for obtaining adherent diamond coatings on steel", *J. Mater. Res.*, Vol. 15, No. 11, pp. 2330-2335, Nov, 2000.

저 자 소 개



김 봉 준 (金奉遵)

1975년 5월 24일생. 2002년 경남대학교 전기공학과 졸업. 2002년~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정



박 상 현 (朴相鉉)

1950년 1월 27일생. 1973년 경북대학교 물리학과 졸업. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업(공박). 1978년~현재 경남대학교 전자전기공학부 교수.



박 재 윤 (朴在潤)

1960년 4월 12일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 인하대학교 대학원 전기공학과(공학석사). 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 경남대학교 전자전기공학부 교수.