

MPECVD법에 의한 초경인서트 공구의 c-BN 박막 증착

윤수종^a, 김태규^{b*}

^a부산대학교 나노정보소재공학과, ^b부산대학교 나노시스템공정공학과

Deposition of c-BN Films on Tungsten Carbide Insert Tool by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(MPECVD)

Su-Jong Yoon^a, Tae-Gyu Kim^{b*}

^aDept. of Nanomaterials Engineering, Pusan National University 627-706, Korea

^bDept. of Nanosystem Engineering, Pusan National University 627-706, Korea

(Received April 10, 2008 ; accepted April 15, 2008)

Abstract

Cubic boron nitride(c-BN) films were deposited on tungsten carbide insert tool by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition(MPECVD) from a gas mixture of triethyl borate($B(C_2H_5O)_3$), ammonia (NH_3), hydrogen(H_2) and argon(Ar). The qualities of deposited thin film were investigated by x-ray diffraction(XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM) and micro Raman spectroscopy. The surface morphologies of the synthesised BN as well as crystallinity appear to be highly dependent on the flow rate of $B(C_2H_5O)_3$ and NH_3 gases. The deposited film had more crystallized phases with 5 sccm of $B(C_2H_5O)_3$ and NH_3 gases than with 2 sccm, and the phase was identified as c-BN by micro Raman spectroscopy and XRD. The adhesion strength were also increased with increasing flow rates of $B(C_2H_5O)_3$ and NH_3 gases.

Keywords: Insert Tool, c-BN Film, MPECVD(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), Triethyl Borate, Adhesion

1. 서 론

C-BN(cubic boron nitride)은 다이아몬드 다음으로 고경도일 뿐만 아니라 열적 화학적 안정성, 높은 열전도율 및 강유전 특성 등¹⁻⁵⁾을 가지고 있으며, 다이아몬드와는 달리 철계 금속에 대해 화학적으로 매우 안정하기 때문에 다이아몬드의 응용이 제한되고 있는 철강제품의 가공공구, 내마모 코팅재료로 기대를 모으고 있다⁶⁾. 현재 절삭공구, 금형 또는 정밀요소기계 부품의 정밀도와 성능 및 내구성 향상이 요구되고, 사용 환경이 가혹해 짐에 따라 이들 부품의 표면특성 향상이 필수적으로 요구되고 있으며, 이에 따라 새로운 박막 재료 및 박막 기술에 대한 수요는 점차 증대되고 있는 실정이다. 따라서 선

진국의 경우는 기존 경질박막의 한계를 극복하고 철강제품의 내마모, 내식 등의 보호코팅으로서 상온은 물론 고온에서도 안정성이 우수한 초경질 BN 박막에 대한 필요성을 인식, 이에 대한 기초 및 응용연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 독창적인 연구결과들이 다수 발표되고 있다. 이는 초경질 BN 박막 기술의 확보가 차세대 초경질 가공공구를 비롯하여 고온, 고출력 반도체 광학 등 재료 및 관련 산업 기술과 직결되기 때문이다⁷⁾.

본 연구는 c-BN 박막제조 기초단계로서, 보론(B) 및 질소(N_2)의 source로서 각각 $B(C_2H_5O)_3$, NH_3 를 사용하여 MPECVD법으로 초경 인서트 공구위에 BN 박막을 제작하였으며, power 및 gas 유량을 변화시켜 증착된 박막의 특성을 조사하였다.

*Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

2. 실험방법

그림 1은 본 실험에 사용된 MPECVD장치로서 마이크로파 Generator는 ASTEX사의 AX2050모델로 주파수 2.45 GHz, 최대용량은 2.5 KW이다. 반응관은 내경 150 mm에 높이 330 mm로 외벽에 냉각수가 흘러 장시간 안정적으로 장치의 운전이 가능하다. 반응관 내부에는 시편 지지대로 2.5 inch 혹은 홀더가 있으며, 홀더 밑에는 히터 역할을 하는 할로겐램프와 온도를 측정할 수 있는 열전대가 있다. 챔버 내부의 진공은 로터리 펌프에 의해 10⁻³ torr까지 진공을 만들어 낼 수 있으며 또한 가스의 주입을 임의적으로 조절할 수 있는 PMFC장치가 있다. 본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 초경 인서트 공구(CNGA120408)를 60~80 mesh의 벌크형 다이아몬드와 함께 넣고 초음파 세척기를 이용하여 30분간 연마하여 공구 표면에 scratch를 내었다. 실온의 무라카미 용액에서 30분, 왕수 용액에서 10초간 에칭한 후, 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤 및 증류수에서 각각 30분씩 1, 2차 세정을 세척한 후 BN 박막을 합성하였다. 총 합성시간을 5시간, 마이크로파 방전전력 1,500 W, 진공압력 50 torr, Ar 및 H₂의 주입량을 각각 5 및 200 sccm로 고정하고, B의 source로서 triethyl borate(B(C₂H₅O)₃, TEB)와 합성가스로 Ammonia(NH₃), Hydrogen(H₂) 및 Argon(Ar)을 사용하였다. 보론과

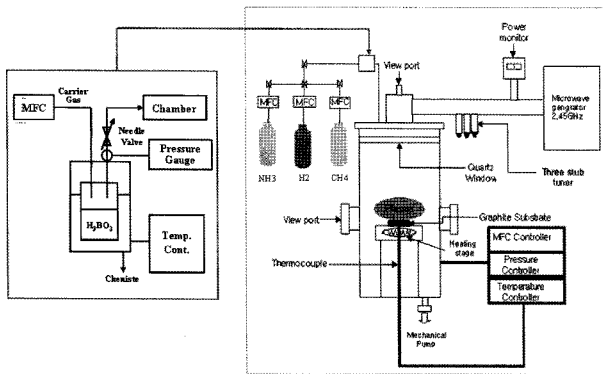


Fig. 1. Schematic diagram of MPECVD system.

Table 1. Typical deposition conditions

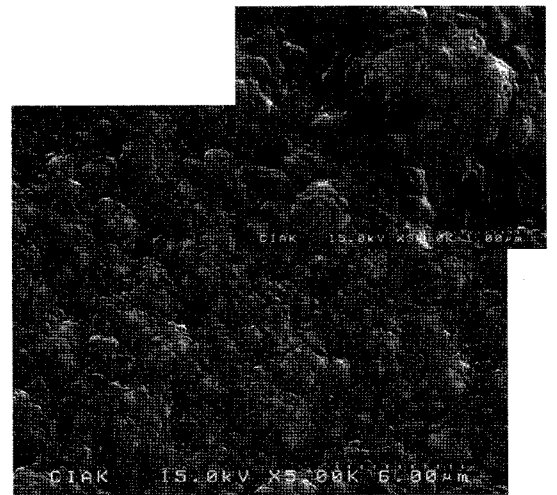
	Conditions
Power (W)	1,500
Pressure (torr)	50
Deposition time (hr)	5
Ar gas (sccm)	5
H ₂ gas (sccm)	200
NH ₃ gas (sccm)	2, 3, 4, 5
B(C ₂ H ₅ O) ₃ gas (sccm)	2, 3, 4, 5

질소원인 TEB/NH₃ 가스는 각각 2~6 sccm으로 가스를 변화시켜 BN을 합성하였다. 표 1에 본 실험에 적용된 BN의 합성조건을 나타내었다. 합성된 BN의 표면형상, 입자의 크기를 FE-SEM으로 관찰하고, BN 박막의 특성분석은 micro Raman spectra와 XRD로 분석하였다. Raman spectra는 상온에서 측정하였으며 514.5 nm의 Ar⁺ laser를 사용하였다. 또한 박막층과 기판소재인 초경인서트 공구와의 부착력은 scratch test(CSM Rever scratch tester)로 측정하였다.

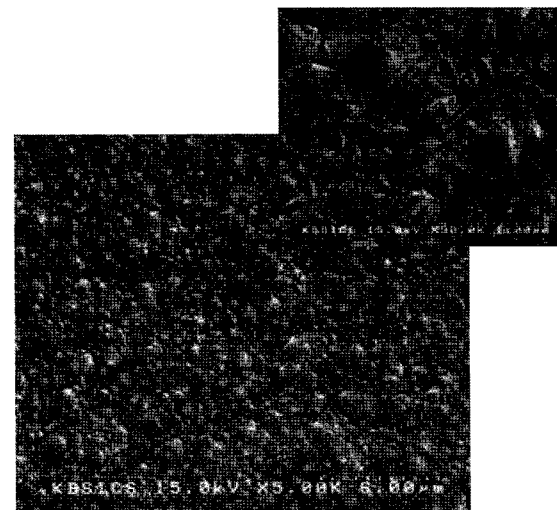
3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면조직

그림 2는 합성시간을 5시간, 마이크로파 방전전력 1500 W, 진공압력 50 torr, Ar 및 H₂의 주입량을



(a) BN-2



(b) BN-5

Fig. 2. An FE-SEM image of crystals grown at TEB (a) 2 sccm, (b) 5 sccm, 50 torr and substrate temperature T=500°C.

각각 5 및 200 sccm로 고정하고, TEB/NH₃ 가스를 2/2, 5/5 sccm(이하 BN-2, BN-5라 각각 명명)으로 변화시켜 BN을 합성한 후 그 표면을 FE-SEM으로 관찰한 것을 나타낸 것이다. TEB/NH₃ 가스를 각각 2 sccm 주입한 사진 (a)의 BN-2의 표면조직을 보면 facet한 결정이 보이나 granular형상의 물질이 일부 형성되어 있음을 볼 수 있다. TEB/NH₃가 각각 5/5 sccm으로 증가된 BN-5 시험편(b)은 BN-2 시험편과 유사한 형태로 나타났지만, BN-2에 비해서는 표면의 성장이 진행되어 faceted한 형태가 더 뚜렷한 tetrahedral 형태의 결정을 볼 수 있다. Diamond 박막의 형성과정에서 수소원자는 sp²결합 물질을 etching시켜 faceted 상을 만들며 또한 표면의 결합 bond의 결정과 박막의 조직의 형성에 중요한 역할을 한다³⁾. BN의 경우도 이와 유사하게 사진의 (a)BN-2보다 더 많은 양의 TEB/NH₃ 가스가 주입된 (b)의 BN-5 조직에서 더 많은 etching이 일어나 표면이 faceted한 형태를 볼 수 있다. 조직 관찰 결과 사진에서와 같이 전체적으로 공구표면 상에 BN박막이 잘 들어서 있음을 알 수 있고, 가스 유량의 변화에 따라서 박막층의 형태가 변화하였다. 그림 3은 BN-5와 같은 조건에서 증착시킨 시험편 중 WC insert tool의 edge부의 FE-SEM 사진으로 생성된 결정의 형태를 명확히 보기 위하여 강제로 일부 박리를 일으킨 후 남은 조직을 관찰하였다. 사진에서와 같이 WC의 표면에 직경 3-4 μm 크기의 BN 입자가 octahedral 형태로 결정이 성장해 있는 조직을 볼 수 있으며 이는 상기 그림 2(a)에서 볼 수 있는 표면부의 다수 결정들이 결합되어 층상조직으로 성장해 있는 것과는 달리 내부에서 BN 결정체로 입자가 크게 성장해 있는 형태를 볼 수 있다.

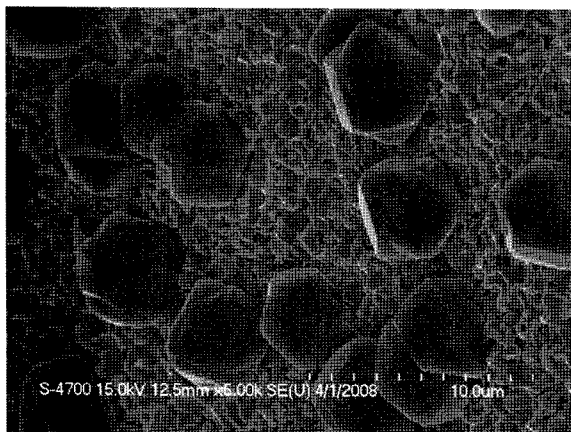


Fig. 3. An FE-SEM image of c-BN on a tungsten carbide.

3.2 Raman 분광분석 및 X-ray 회절분석

그림 4는 각각의 조건에서 합성된 c-BN 공구를 micro Raman 분광분석을 실시하여 그 결과를 나타낸 것이다. 그림 2의 표면사진에서 나타나는 것처럼 BN-2 박막은 표면형태가 granular 형태로 나타나고 있으며, 비결정성 부분도 존재하는 것으로 보인다. Raman 분광분석 결과 1310-1320 cm⁻¹ 부근 영역에서 나타나는 피크는 결정성 c-BN에 의해서 나타나는 피크이며, 1500 cm⁻¹ 부근의 넓은 피크는 결정성으로 성장하지 못한 비결정성에 의해서 나타나는 피크라고 판단된다. BN-5 박막은 대부분이 faceted 형태의 결정성 조직으로 이루어져 있고, 1310 cm⁻¹ 부근에서만 높은 피크를 나타내고 있어 박막을 이루는 주결정이 c-BN임을 알 수 있다. 또 Lee 등⁸⁾의 Electron Assisted Hot Filament CVD (EACVD)법에 의한 c-BN 합성시는 substrate 온도가 800°C 이상에서만 c-BN이 형성되었으나 B(C₂H₅O)₃를 사용한 본 실험의 경우는 500°C에서도 c-BN의

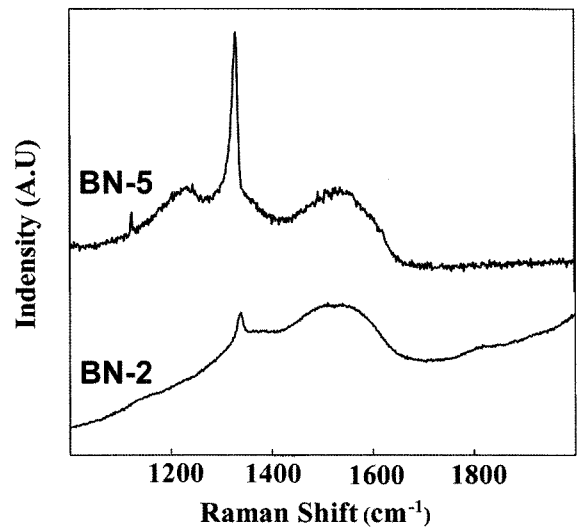


Fig. 4. Micro-Raman spectra of the deposited films on WC insert tools.

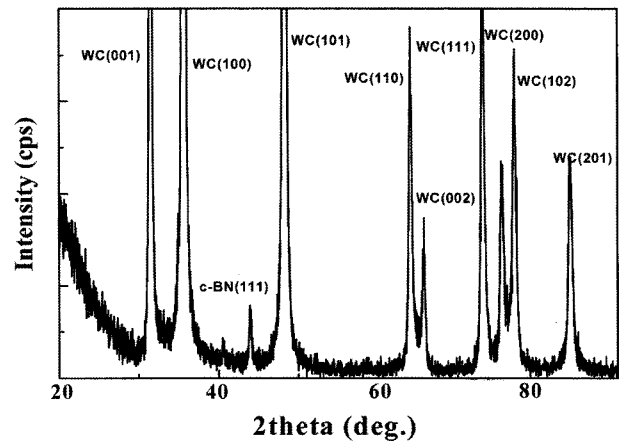


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the BN-5 film.

형성이 확인되었다. 그림 5는 합성된 c-BN 박막이 증착된 공구의 X-ray 회절 시험결과를 나타낸 것으로 Tungsten carbide의 기지위에 증착된 박막은 c-BN인 것으로 확인되었다. 합성조건의 변화에 따라서 합성되는 BN의 구조가 달라지는 현상을 확인할 수 있었으며, Raman 분광분석 및 X-ray 회절분석을 통하여 본 실험에서 BN-2 및 BN-5 시험편 합성조건으로 합성한 박막이 c-BN임을 확인할 수 있었다.

3.3 박막 두께측정

Calo test는 박막의 두께를 측정하는 장비로서 고경도 steel ball과 연마제로 측정하고자 하는 시험편의 표면을 회전마모 절삭하는 방법이다. 마모표면의 직경과 볼의 직경 등을 현미경으로 정밀 측정하여 박막의 두께를 측정하는 방법으로 식 (1)의 계산식을 사용하고, 그림 6에 개략도를 나타내었다.

$$s = \frac{xy}{2R} \tag{1}$$

단 s : 피막두께, R : 볼 반경이다.

그림 7은 박막의 두께를 측정하기 위하여 calo test를 실시한 후 시험편의 표면을 관찰하여 나타낸 것이다. 모든 시험편에 대해서 calo test를 실시하였지만 대표적으로 BN-5 시험편에 대해서 나타내었다. 금속볼이 지나가면서 표면을 마모시켜 나간 모습을 확실히 확인할 수 있으며, 박막층 부분과 기지 부분의 경계도 명확히 관찰할 수 있었다.

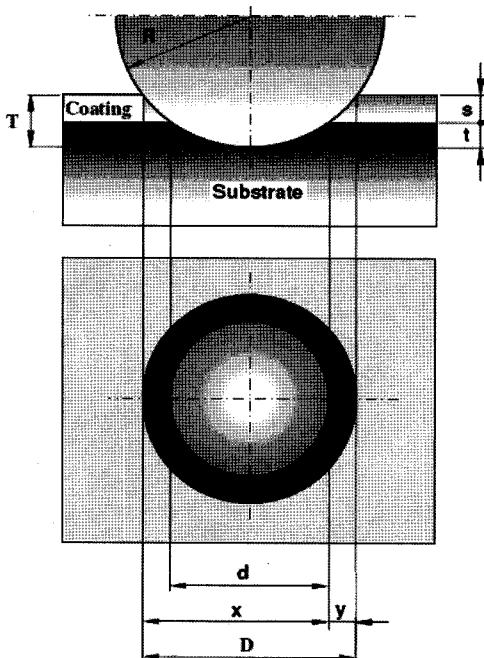


Fig. 6. Schematic diagram of calo test.

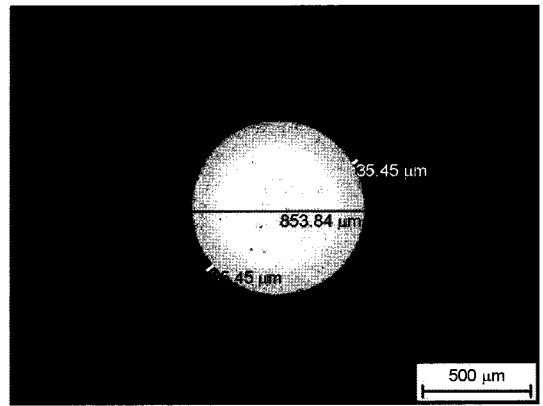


Fig. 7. Optical microscopy image of BN-5 after calo test.

Table 2. The results of calo test

Specimen	Thickness (μm)
BN-2	1.38
BN-4	1.45
BN-5	1.78

박막의 두께를 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. BN-2 시험편은 약 1.38 μm , BN-4 시험편은 약 1.43 μm , BN-5 시험편은 약 1.78 μm 으로 각각 나타나 가스유량이 증가한 경우 박막두께도 증가하였다.

3.4 부착력 측정

그림 8은 각 조건에 의해 합성된 시험편의 부착력을 측정하기 위하여 scratch test를 실시 후 그 결과를 나타낸 것이다. 그래프에서 나타나는 것처럼 c-BN박막이 성장될수록 부착력이 증가하는 경향을 나타내었다. BN-5 시험편의 경우에는 공업용에서 요구하는 부착력 기준인 50N 이상을 만족하였다. 그러나 1.5 μm 이상의 부착층에서 수주-1달 이상의 기간이 경과한 후에 층의 박리 현상이 일부 나타났

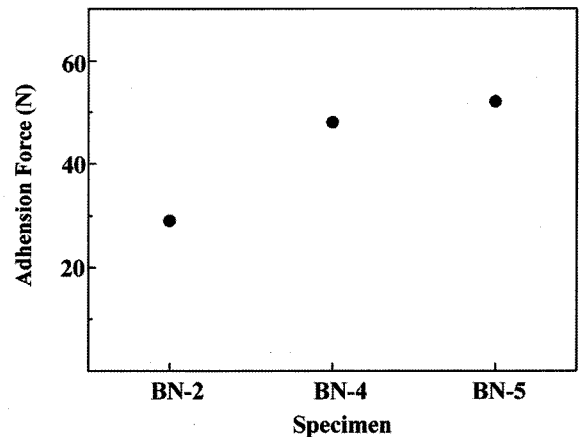


Fig. 8. Scratch test results of films on WC insert tools.

으며 향후 이들에 대해 더 조사할 필요가 있다. 또한 초경표면과 c-BN 박막층 사이에 interlayer층을 사용하는 방법으로 부착력의 증대방안에 대해서도 조사하고자 한다.

4. 결 론

본 연구는 c-BN 박막제조의 기초단계로서, MPECVD 법을 이용하여 초경 인서트 공구위에 BN 박막을 제작하였다. 이때 Power 및 Gas 유량을 변화시켜 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착된 BN 박막을 FE-SEM으로 표면 관찰한 결과 코팅 표면층의 형상에 합성가스의 유량이 큰 영향을 미침을 알 수 있었고, 본 실험조건에서 micro Raman 분광분석 및 X-ray 회절분석을 통하여 c-BN 이 합성되었음을 확인하였다.

2. 본 실험에서는 Power(1500 W), Pressure(50 torr), DC-Bias(-200 V), Time : 5 hours, Gas H₂: 200 sccm, Ar : 5 sccm, NH₃: 5 sccm, B(C₂H₅O)₃: 5 sccm 조건에서 가장 우수한 c-BN 박막을 얻을 수 있었다.

3. 가스 유량의 변화에 따른 박막의 두께 측정 결과, BN-2 시험편은 약 1.38 μ m, BN-4 시험편은 약 1.45 μ m, BN-5 시험편은 약 1.78 μ m으로 각각 나타났다, 유량이 증가할수록 부착력도 증가하였다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Eli R. C. DeVries, in R. E. Clausing (ed.), *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, Plenum Press, New York, (1991) 151.
2. J. H. Edgar (ed.), *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, London, (1994).
3. W. J. Zhang, I. Bello, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *MRS Bull.*, 28 (2003) 184.
4. P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mater Sci. Eng.*, R21 (1997) 47.
5. S. N. Mohammad, *Solid State Electron*, 46 (2002) 203.
6. D. R. McKenzie, W. G. Sainy, D. Green, *Mater. Sci. Forum*, 54/55 (1990) 193.
7. K. Y. Lee, *The Characteristic Properties of c-BN/High Speed Steel Thin Films by Microwave Plasma Assisted Hot Filament CVD System*, Dankook University Graduated Thesis, (2003).
8. G. Y. Lee, J. I. Choe, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 39(3) (2006) 87-92.