

RF PACVD법에 의한 WC-Co에 성장된 다이아몬드 박막의 특성

이상희*, 김대일*, 윤종현*, 박상현**, 김영봉***, 김보열***, 강대하*, 이덕출*
 *인하대학교 전기공학과, **경남대학교 전기공학과,
 ***인하공업전문대 전기과, \$부경대 전기공학과

The Characteristic of Diamond Thin Films on WC-Co by RF PACVD

S. Lee*, D. I. Kim*, J. H. Yoon*,

S. H Park**, Y. B Kim***, B. Y. Kim***, D. C Lee*

* Inha University, ** Kyungnam University, ***Inha Tech. Jr. College, \$Pukyung University

Abstract - We prepared diamond thin films on WC-Co substrate in H₂-CH₄-O₂ gas mixture using 13.56MHz RF PACVD. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to analyze the nature of thin film, and Rockwell test to analyze the adhesion between thin film and substrate. The good diamond quality and adhesion was appeared with cemented tungsten carbide substrate treated with oxygen plasma.

1. 서 론

다이아몬드는 강한 sp³의 cubic구조로서 높은 영율, 높은 열전도도, 높은 경도, 낮은 열팽창 계수 등과 같은 많은 특성들을 가지고 있다. 그리고 800°C 까지 산화저항이 높으므로 마찰이나 화학적 마모에 대해 높은 저항성을 기대할 수 있다. 이런 특성들로 인해 다이아몬드 코팅은 부품의 마모방지를 위한 연구의 관심이 증가하고 있다.

그러나, 현재 많은 연구자들이 HFCVD[1], MW PACVD[2], RF PACVD[3], DC plasma jet[4] 등의 기상합성법으로 다이아몬드를 합성하고 있지만 아직까지 좋은 결과는 내고있지 못한 실정이다.

본 연구에서는 H₂-CH₄-O₂ 혼합가스 상에서 13.56MHz RF PACVD법을 이용하여 WC-Co기판 위에 다이아몬드를 성장시켰다. 다이아몬드 구조를 관찰하기 위해 SEM, XRD, 라만 분광법을 사용하였고 부착력의 측정을 위하여 록크웰 시험(Rockwell test)을 행하였다.

2. 본 론

H₂-CH₄-O₂의 혼합기체에 대해 방전전력 600W, 반응압력 20Torr, 수소유량을 50sccm, 메탄농도 5%로 고정시키고, 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들에 대한 주사전자 현미경의 측정 결과를 그림 1에 나타내었다. 5%의 고농도 메탄농도에서도 산소의 비정질 탄소의 에칭작용으로 다이아몬드가 형성되었다. 산소농도 7%와 9%의 시료에서는 구형의 입자가 형성되었으며, 10%와 11%의 시료에서는 에칭작용의 증가로 인하여 입자의 표면이 7%와 9%의 시료보다 더 울퉁불퉁한 것이 관찰되었다. 산소농도 12%의 시료에서는 울퉁불퉁한 표면도 에칭이 되어 다시 매끄러운 표면이 나타났다.

그림 2에 위의 시료들에 대한 라만 분광분석 결과를 나타내었다. 어떤 시료에서도 첨예한 다이아몬드의 피크는 관찰되지 않았다. 이것은 산소의 에칭작용에도 불구하고 높은 메탄농도에서 다이아몬드를 제작하므로 입자의 표면이 비정질 탄소성분으로 덮였기 때문으로 사료된다. 산소농도 7%의 시료에서는 피크가 거의 나타나지

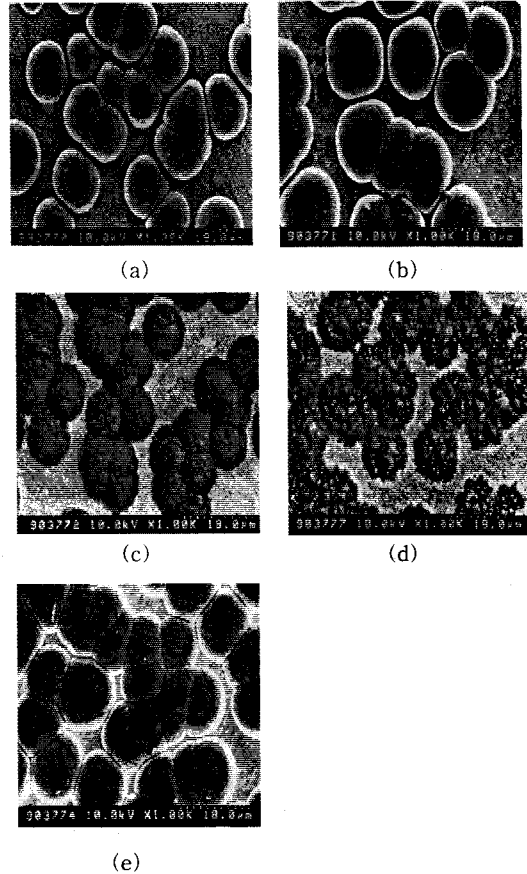


그림 1. H₂-CH₄-O₂계에서 산소농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상
 (방전전력 : 600W, 반응압력 : 20Torr, 메탄농도 : 5%)
 (a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%

않았으며, 산소농도가 증가할수록 다이아몬드의 피크는 증가하여서 11%의 시료에서 최대의 피크를 나타내고 12%의 시료에서는 감소한 피크가 나타났다. 또한, 모든 시료에서 1332cm⁻¹와 1580cm⁻¹부근에서 브로드한 피크가 나타난 것으로 미루어 박막 내에 비다이아몬드 성분이 함유되어 있는 것으로 생각된다.

그림 3에 H₂-O₂ 플라즈마로 탈탄 처리한 초경합금에 H₂-CH₄-O₂의 혼합기체에 대해 방전전력 600W, 반응압력 20Torr, 수소유량을 50sccm, 메탄농도 5%, 합성시간 70h로 고정시키고, 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들에 대해 록크웰 시험을

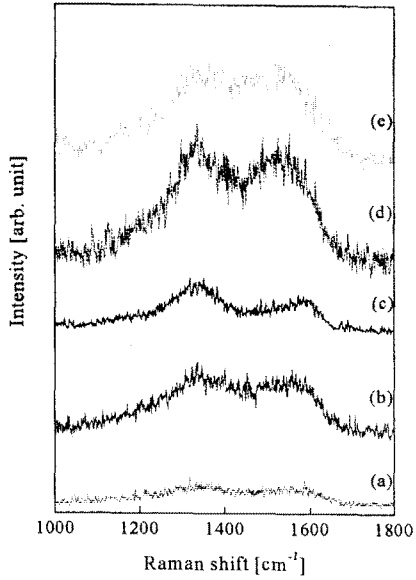
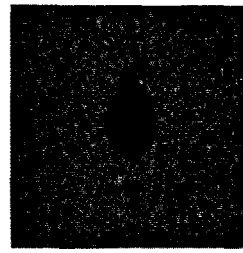
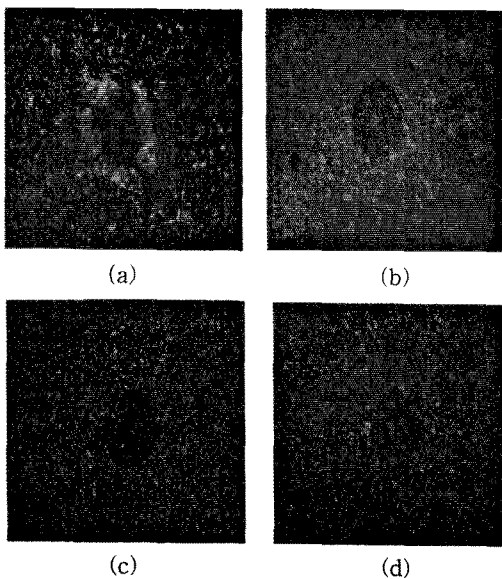
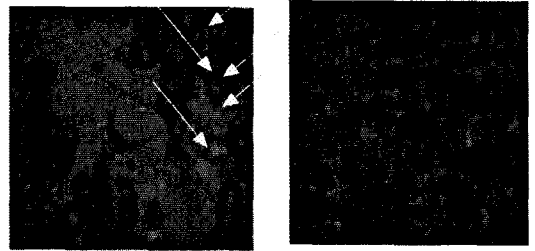


그림 2. H₂-CH₄-O₂계에서 산소농도 변화에 대한 박막의 라만 스펙트럼
 (방전전력 : 600W, 반응압력 : 20Torr,
 메탄농도 : 5%, 기판온도 : 750°C)
 ((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%,
 (e) 12%)

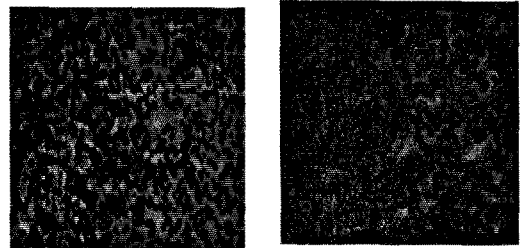
한 표면의 광학현미경 측정결과를 나타내었다. 980N의 압력으로 하중을 받은 시료들은 모두 50배로 관찰되었다. 산소농도 7%에서 제작한 시료만이 하중을 받은 박막 주위의 입자들이 떨어져 나간 것이 관찰되었다. 이것은 기판과 다이아몬드 박막의 부착력이 나쁘기 때문에 일어난 결과이다. 이 시료를 공구로서 이용할 때 이렇게 떨어져 나간 입자들은 피절삭물들에 대해 아주 나쁜 영향을 끼치게 된다. 산소농도 7%를 제외한 다른 시료들은 모두 하중을 받은 부분만이 침하되었



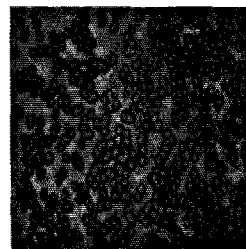
(e)
 그림 3. 그림 1의 시료들에 대한 록크웰 분석
 (하중 : 980N)



(a) (b)



(c) (d)



(e)

그림 4. 그림 3 시료의 확대 사진

올뿐 주위의 부분에서 입자들이 떨어져나간 부분은 발견할 수 없었다. 이것은 기판과 박막의 부착력이 좋기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

그림 4에 그림 3의 시료들에 대해 하중을 받은 부분과 하중을 받지 않은 부분을 더욱 확대하여 관찰한 결과를 나타내었다. 광학 현미경으로 관찰한 결과 하중을 받은 부분은 침하되었기 때문에 하중을 받지 않은 부분과 서로 초점이 맞지 않은 것으로 나타났다. 산소농도 7%의 시료에서는 하중을 받은 부분과 받지 않은 부분의 사이에 입자들이 떨어져 나간 것이 명확히 관찰되었으며,

그림 4-(a)에서 떨어져 나간 입자들을 나타내기 위하여 화살표로 표시를 하였다. 산소농도 7%이외의 시료에서는 하중을 받은 부분과 받지 않은 부분의 사이에 입자들이 떨어져 나가지 않은 것이 명확히 관찰되었다.

이것은 하중을 받았음에도 불구하고 기판과 입자들과의 부착력이 좋기 때문에 입자들은 기판과 떨어지지 않았으며, 하중을 받은 부분만이 침하되었기 때문인 것으로 생각된다.

3. 결 론

1. 질산용액에서 전처리와 $3\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 연마한 후, 수소-산소 플라즈마에서 처리를 한 기판에서는 $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 계에서 메탄을 5%로 고정하고 산소농도를 변화시켜 다이아몬드 박막을 합성한 결과 질과 부착력이 우수한 박막을 얻을 수 있었다.

2. 질과 부착력을 측정된 결과 메탄농도 5%, 산소농도 11%에서 제작한 시료가 가장 좋은 질과 우수한 부착력, 내마모 특성을 나타내었다.

이상의 결과로부터 재질이 다른 기판 상에서 다이아몬드 박막의 형성을 위한 실험조건이 상이함을 알 수 있었으며, 실리콘 기판에서의 성장률은 타 방법에 비해 낮음을 알 수 있었다. 부착력과 내마모 특성을 통한 다이아몬드 공구로의 응용가능성은 메탄농도 5%일 때 산소농도가 11%인 시료가 부착력과 내마모 특성이 우수하게 나타났으므로 다이아몬드 공구로의 응용 가능성이 있다고 판단되어진다. 그러나, 다이아몬드 공구의 상품화를 위해서는 부착력과 내마모 특성뿐만 아니라 다른 여러 가지의 특성을 만족시켜야 하므로 앞으로 더욱더 많은 연구가 필요하다고 생각된다. 또한, 라디오 주파수 플라즈마 화학기상 증착법은 성장률이 낮은 단점을 가지고 있으므로 이를 극복하기 위해서는 타 방법과 결합된 하이브리드 형태의 플라즈마 화학기상 증착법도 많은 연구가 있어야 될 것으로 판단되어진다.

본 연구는 1997년 한국과학재단 핵심전문연구 선정 과제(과제번호 :971-0911-064-2)에 의해 수행되었음을 알립니다.

3. 참고 문헌

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond Particles From Methane", Jpn. J. Appl. Phys., 21(4), pp. L183~L185, 1982
- [2] S.W. Reeve, W.A. Weiner, and D.S. Dandy, "Diamond growth using remote methan injection in a direct current arc jet chemical vapor deposition reactor", Appl. Phys. Lett., 63(18), pp. 2487~2489, 1993
- [3] K.F. Turner, B.R. Stoner, L. Bergman, J. T. Glass, and R.J. Nemanich, "Observation of surface modification and nucleation during deposition of diamond on silicon by scanning tunneling microscopy", J. Appl. Phys., 69(9), pp. 6400~6405, 1991
- [4] S. Matsumoto, "Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge", J. Mater. Sci. Lett., 4, pp 600~602, 1985