

RF plasma CVD법에 의한 초경합금에의 입방정질화붕소막의 피복 Coating of Cubic Boron Nitride Film on a Cemented Carbide by RF Plasma CVD

홍성필*(충북대학교 산업과학기술연구소)

김기호(충북대학교 재료공학과)

1. 서론

최근, 새로운 박막재료로서 다이아몬드, 입방정질화붕소막(c-BN)과 같은 초경질막의 형성기술이 비약적으로 진보되고 있다. 그 중에서도 c-BN은 고경도, 고온안정성, 높은 열전도율등의 우수한 특징을 가지고 있다. 또한, 다이아몬드의 적용이 제한되고 있는 철계금속에 대해 고온에서도 화학적으로 매우 안정한 성질을 가지고 있기 때문에, 철계 피삭재의 표면 가공을 위한 절삭공구의 표면 피복 재료로서 주목을 받고 있다[1].

현재까지 PACVD법에 의한 질화붕소막의 합성에 관한 연구는, RF, ECR, ICP, MW등의 플라즈마를 발생시키는 전원의 차이를 이용하여 시도되어 왔으나, 아직까지 동일한 방법에서조차 일관된 결과는 얻어지지 않고 있다.

본 연구에서는 원료가스인 BF_3 와 NH_3 를 사용하여 RF plasma CVD법에 의하여 초경합금 위에 c-BN막을 피복시켜, c-BN막의 합성에 미치는 변수들의 영향과 증착막의 물성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

시편은 $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 의 p형 Si(100)과 $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 3\text{mm}$ 의 초경합금(WC-Co(9%))을 사용하였다. 표면은 아세톤중에서 약 1시간 동안 초음파 세척하였다.

본 실험에 사용되어진 장치는 RF 전원, 반응실, MFC(mass flow meter) 및 진공 펌프등으로 구성되어 있다. RF 출력은 주파수 13.56MHz에서 최대전력 600W까지 사용 가능하고, 기판크기는 약 $\phi 150\text{mm}$ 이며, 기판과 샤워헤드 사이의 거리는 약 150mm이다. 합성은 주원료인 BF_3 와 NH_3 를 사용하여 가스압 0.5Torr, RF 출력 400W, 기판온도 500°C 에서 3시간 증착시켜 약 420Å의 막을 얻었다.

얻어진 막들은 XRD, XPS 및 FT-IR등에 의하여 평가되었다.

3. 결과 요약

가스압 0.5Torr, NH_3/BF_3 의 유량비 6, 기판온도 500°C 에서 RF 출력을 300~500W로 변화시켜 3시간 증착된 막의 두께는, RF 출력의 증가와 함께 완만하게 증가하였다. 동일 조건하에서 RF 출력 400W에서 기판온도를 300~ 600°C 로 변화시켜 3시간 증착시켰을 때 얻어진 막의 두께는 온도증가에 따라 감소하였다. 이것은 RF 전원을 활성화 매체로 사용할 경우 대부분 550°C 이하의 온도에서만 BN막을 합성한 것으로 보고되어 있는 것과 유사한 결과를 나타내고 있다. 또한, 가스압 0.5Torr, 기판온도 500°C , RF 출력 400W에서 원료가스로서 사용하는 NH_3/BF_3 의 유량비(BF_3 는 5sccm로 고정)를 1~10으로 달리했을 경우에 증착되는 막의 두께와 색상은 달라졌다. 본 실험에서 얻어진 막의 두께로서 판단하면, 막의 증착에는 NH_3/BF_3 의 유량비가 최소 3이상 필요하였다. 이 결과는 N/B의 유량비가 최소 2이상이어야 한다는 H.

Miyamoto[2]등의 내용과 유사하다. 예를 들면, 얻어진 막의 두께는, NH_3/BF_3 의 유량비가 3이하에서는 거의 증착되지 않았으며, 유량비 4에서 약 180Å, 6일 경우에는 약 420Å 및 10에서는 1300Å정도 증착되었다. 색상은, 낮은 유량비에서는 연한 노란색을, 높은 유량비로 갈수록 진한 노란색의 광택을 띄고 있다. 그러나 유량비 10에서는 연한 보라색을 함유한 청녹색을 띄었다.

가스압 0.5Torr, 기판온도 500°C, RF 출력 400W에서 NH_3/BF_3 의 유량비를 달리하였을 때 증착된 막의 표면은, Si wafer에서는 유량비 4보다는 6인 경우가 미세하지만, 초경합금에서는 반대의 결과가 얻어졌다. 또한, 결정입자의 크기는 약 $\phi 20\sim 40\text{nm}$ 정도이다.

Fig. 1에 초경합금 위에 얻어진 막에 대해서 XRD에 의하여 분석한 결과를 나타내었다. 시편표면에는 Co의 피크이외에 c-BN의 피크가 관찰되었다. 또한, Fig. 2에 동일 시편에 대해서 B와 N의 결합상태에 대하여 XPS를 사용하여 분석한 결과를 나타내었다. B1s스펙트럼이 190.5eV의 위치에서 BN의 피크가 검출되었다. 그러나, 막 내부로 갈수록 피크는 왼쪽으로 이동하고 있으며, 그 결과 BN막 내부에는 B_2O_3 이 함유되어 있는 것으로 추측된다. Fig. 3에 투명한 석영 위에 증착된 막의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 석영 본래의 피크를 제외하고 약 1100cm^{-1} 부근에서 강한 c-BN, 약 800과 1390cm^{-1} 부근에서 h-BN의 피크가 관찰되었다.

이상의 결과로부터, 초경합금 위에 얻어진 막은 입방정질화붕소로 되어 있으며, 일부 산화물을 포함하는 것으로 추측된다. 이것은 반응실에 잔류하는 미량 산소의 영향인 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] S. J ger, K. Bewilogur and C. P. Klages : Thin Solid Films, 245(1994), 50
 [2] H. Miyamoto, M. Hirose and Y. Osaka : Jpn. J. of Appl. Phys., A8(1990), 3168

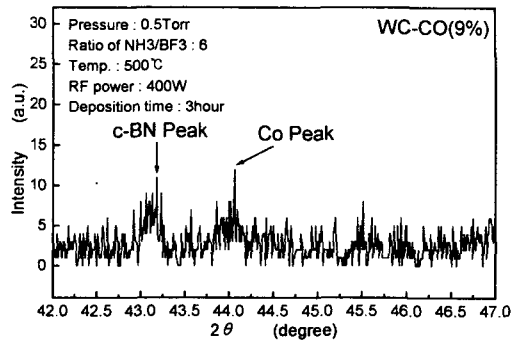


Fig. 1. XRD pattern of BN deposited on cemented carbide.

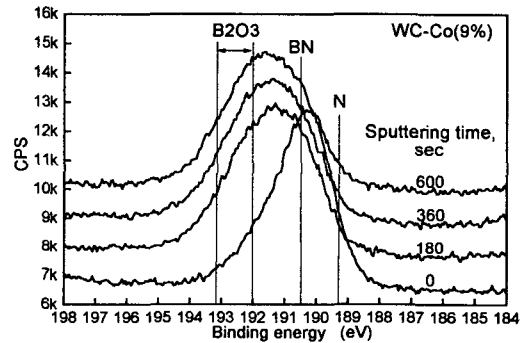


Fig.2. B1s spectra obtained by XPS, showing boron peak, for various sputtering time.

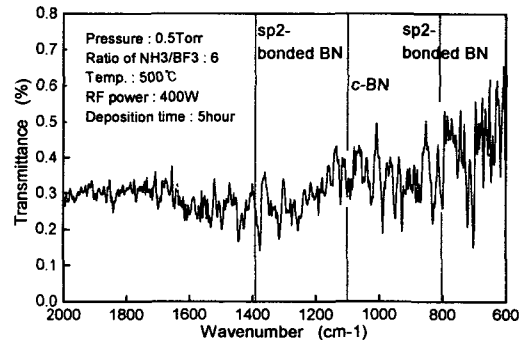


Fig.3. FT-IR spectrum of BN deposited on quartz.