

Diamond상 피막의 현황과 그 응용

Status of diamond coating technology and it's application

김성완 · 니히라노부히로**

*한국기계연구소 열처리공학실

**동경도립기술센터 금속부

1. 서론

Diamond는 지구상에 존재하는 물질 중에서 어떤 물질로부터 얻을 수 없는 여러가지 우수한 특징을 가지고 있다. 그 특성으로서는 고경도, 고탄성, 고열전도, 열팽창, 고절연성, 고음속, 내약품성 등이 있다.

이와같은 우수한 특성을 가진 Diamond가 피막으로서 얻어지면 여러 분야에 응용이 기대되어 PVD와 CVD에 의한 합성기술에 대한 연구가 널리 진행되고 있다. 인공 Diamond 합성은 1955년에 개발된 이래 고온 고압하에서 이루어지는데 이것은 입상과 분말에 한정되어 있고 피막으로서 얻어지는 것은 곤란하였다. 그러나 PVD와 CVD를 이용하면 저온 감압하에서 간단히 피막을 얻을 수 있다.

CVD에 의해 얻어지는 다이아몬드상의 피막을 천연 다이아몬드와 특성과 구조가 같고 PVD에 의한 피막은 구조는 다르지만 그 특성은 천연 다이아몬드와 동일하다.

그러나 아직 실용화된 것은 스피커의 진동판과 초경 tip정도이지만 향후 실용화 연구에 따라 문제점과 불확실한 점이 해결되면 급속히 응용분야도 확대될 것으로 사료된다.

2. CVD법에 의한 피막제조기술

CVD에 의해 다이아몬드 결정을 얻을 목적으로 여러

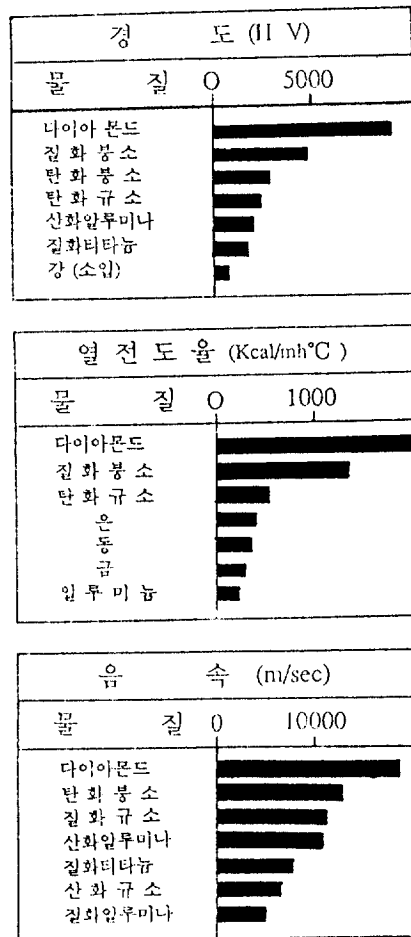


그림 1. 각종 물질의 특성비교

방법의 연구가 진행되어 왔다. 메탄(CH₄)을 주체로한 탄화수소가스와 수소(H₂)의 혼합가스로 부터 기상합성을 한다.

표 1은 CVD 방법에 의한 중요한 피막제조기술은 또 그림 2에 이들 장치개요를 보이고 있다.

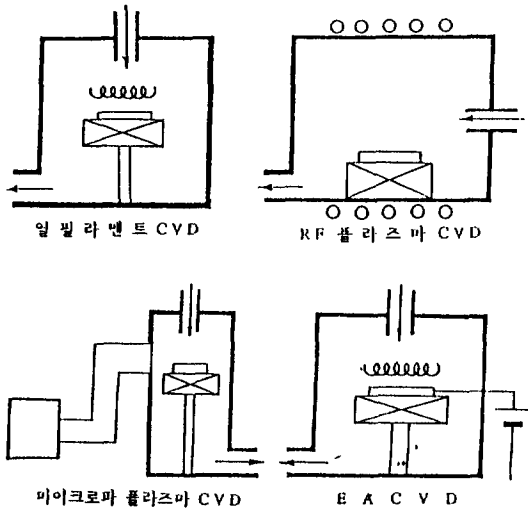


그림 2. CVD에 의한 주된 성막장치 개요

2.1. 열 필라멘트 CVD

반응 가스는 기판 바로 위에 설치된 열 필라멘트(약 2000°C)에 의해서 여기 분해되어, 기판위에 피막으로 증착된다. 반응가스로서 CH₄+H₂의 혼합가스를 사용하는 방법, H₂를 운반가스로서 메탄올이나 아세톤 등의 유기용제를 기화시켜 가스를 사용하는 방법이 있다. 특히 후자는 “술에서 Diamond를 합성한다”하여 소문난 고속생성법이다.

2.2. RF 플라즈마 CVD

13.56 MHz의 고주파(RF) 진동에 의해서 반응 가스를 분해하는 것으로 고주파 코일에 의한 방법, 기판에 직접 고주파 진동을 가하는 방법이 있다. 플라즈마 CVD 방법 중에서는 가장 장치가 간단하다. 대형화도 가능하기 때문에 생산성면에 가장 유리하다.

2.3. 마이크로 파 플라즈마 CVD

마이크로파(2.45 GHz)에 분해된 반응 가스를 전파관

표 1. CVD에 의한 피막제조 기술

종 류	반응가스	압력 (Torr)	기판온도 (°C)	비 고
열필라멘트 CVD	CH ₄ + H ₂	5-50	700-1000	감압생성의 기초 생성속도 : 약 1 μm/h
(W필라멘트 약 2000°C)	CH ₃ OH + H ₂ CH ₃ -COCH ₃ + H ₂	760 이하	700-1000	고속생성 (약 8 μm/h)
RF 플라즈마 CVD	CH ₄ + H ₂	5-50	700-1000	RF : 13.56 MHz 생성속도 : 약 1 μm/h
마이크로 플라즈마 CVD	CH ₄ + H ₂	5-50	700-1000	마이크로파 : 2.45 GHz 생성속도 : 약 1 μm/h
EACVD	CH ₄ + H ₂	5-50	500-850	가한전압 : 100-150 V 생성속도 : 약 1-5 μm/h
DC 플라즈마 CVD	CH ₄ + H ₂	5-50	800-1200	방전전압 : 30-40 V 고속생성 : 80 μm이상/h

을 통하여 처리조내에 도입된다. 다른 방법에 비해 안정한 플라즈마가 얻어지며 제어가 용이한 것으로서 다이몬드만이 아니고 각종 물질의 피막의 개발 연구에 널리 이용되고 있다. 또 주파수에 의해서 처리조(Tank)의 최대치수가 제한되기 때문에 장치 대형화가 어려운 단점이 있다.

2.4. EACVD

EA는 Electron Assisted의 약자로서 열 필라멘트 CVD의 개량형이다. 즉, 기판에 100~150 V의 전압을

가하여 반응 gas의 분해를 촉진시키는 것이다. 이때문에 열전자만을 사용하고 있는 필라멘트 CVD보다도 피막생성속도가 빠른 뿐 아니라 기판 온도를 낮출 수 있는 특징이 있다.

2.5. DC 플라즈마 CVD

직류 플라즈마에 의해서 피막생성속도 분해하는 것으로 다이아몬드 결정의 합성시 100 μ/h 이상의 빠른 피막생성 속도를 얻을 수 있다. DC플라즈마 CVD에는 글로우 방전과 아-크 방전법이 있다. 이상과 같이 CVD에 의한 피막제조기술에는 여러가지 방법이 있으며, 최근에는 다양한 응용연구가 행해지고 있다. 그러나 표 1에서 알 수 있는 것과 같이 CVD 방법에서는 기판 온도가 대부분이 700°C 이상 고온이 필요하여 기판재질은 고용점 재료로 한정된다. 또 고용점 물질에서도 고온에서 카-본이 고용확산되는 것은 피막을 얻을 수 없다. 현재 유효하게 사용되고 있는 기판 재질은 실리콘(Si), 몰리브덴(Mo), 네오비움(Nb), 텅스텐(W), 초경 등이다. 강 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 등에서는 피막이 형성되지 않는다. Si와 W 등은 처리초기에 탄화수소계 가스와의 반응하여 탄화물을 형성, 핵으로 되어 피막이 성장한다. 그러나 강과 Ni의 경우에는 700°C 이상의 고온에서는 카-본이 고용하여 내부로 확산이 일어나 소위 침탄을 일으킨다. 따라서 피막을 형성할 핵이 생성되지 않는다. 최근에는 광에너지를 이용한 CVD가 주목되고 있는데 광 CVD는 반응가스를 광에 의해서 여기, 분해 기판위에 피막을 형성시키는 것이다. 즉, 광화학 반응이어서 실온에서도 피막제조가 가능하다. 그러나 피막의 성질을 개선하기 위하여 기판온도만 조정가능한 특징이 있다.

광 CVD에 이용되는 광으로서의 저압 수은 등에서의 자외선이나 엑사이머 레이저가 있다. 특히 엑사이머 레이저는 기판위의 피막성형도 가능하다. 엑사이머 레이저는 KrF(파장: 429 nm)나 ArF(파장: 193 nm)이며, 탄소가스(CO₂), 레이저(파장: 10.6 μm)나 YAG레이저(파장: 1.06 μm) 비해 파장이 짧아 KF를 광화학 반응에 이용한다.

3. PVD에 의한 피막제조기술

CVD는 처리온도가 높고 경면상태의 피막을 얻을 수 없는 반면 PVD는 실온 부근 저온에서 피막제조가 가능

표 2. PVD에 의한 피막제조기술

C공급원	반응가스	방 법	비 고
흑연	H ₂	마그네트론 스퍼터링	기판온도 : 실온 -150°C
	H ₂ + Ar	이온플레이팅	생성속도 : 약 1 μm/h
탄화수소계 가스	C ₂ H ₂ CH ₄ 등	이온화증착법	생성속도 : 약 6 μm/h 기판온도 : 400°C 이하 열분해 이온화
	C ₆ H ₆		Weissmantel고안 기판온도 : 300°C 이하 열음극에 의한 이온화
	CH ₄ C ₂ H ₆ 등		고주파 여기에 의한 이온화 고주파 : 13.56 MHz
	CH ₄	이온빔증착법	열음극에 의한 이온화

하여 응용면에서 매우 유리한 장점을 갖고 있다. PVD에 의한 주요 피막 제조기술은 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 카-본의 공급원으로서 흑연을 사용하는 방법과 탄화수소에 가스를 사용하는 방법이 있다.

3.1. 흑연을 사용하는 방법

현재 Diamond상 피막의 생성에 관한 연구가 되고 있는 것에는 마그네트론 스퍼터링법과 이온 플레이팅법이 있다. 마그네트론 스퍼터링은 자장과 전장을 직교된 마그네트론 방전을 이용하는 것으로 target 근방에서의 플라즈마 속도가 증가하기 때문에 스퍼터 속도가 매우 커진다. 통상의 스퍼터링보다도 낮은 압력으로 가능하기 때문에 이온충격에 의한 기판온도의 상승이 적어 저온 고속 스퍼터링이라고도 한다. 스퍼터링용의 가스로서는 일반적으로는 아르곤(Ar)이 사용되지만 Diamond상 피막의 생성에는 H₂가 이용되고 있다. 이온 플레이팅에 의

한 피막제조기술로서는 증발원인 흑연을 전자빔으로 가열, H₂의 분위기 중에서 열전자 등에 의해서 이온화하여 기판을 두드려 피막을 형성시킨다.

3.2. 탄화수소계 가스를 이용하는 방법

감압의 진공 탱크내에 메탄(CH₄), 아세틸렌(C₂H₂), 에탄(C₂H₆), 벤젠(C₆H₆) 등을 도입, 열전자 고주파에 의해서 이온화시켜 기판을 두드려서 피막을 형성시키는 것이다. 이 경우 별도의 가열은 필요없다.

PVD에서 얻어지는 피막은 CVD의 달리 경면으로 마찰계수가 작고 그 구조는 미세결정 또는 비정질상이다. 특히 비정질상 피막은 i-C막이라 부르며 그림 3의 라만스 스펙트로에서도 밝힌 바와같이 다이아몬드와 흑연과는 다른 구조를 가지고 있다. 그러나 경도가 높고, 높은 전기저항이 큰 것 등 물성면에서 다이아몬드와 유사하다.

4. 벤젠의 이온화에 의한 Dimond상 피막의 생성

벤젠(C₆H₆)의 이온화에 의한 피막제조기술은 동독의 Weissmantel이 고안한 것으로 그림 4에 장치 개요를 나타낸다. 이 방법으로 얻어진 피막은 경질경면으로 마찰계수가 적고 내식성이 우수하여 공구, 금형, 각종 보호피막제조 등에 응용이 검토되고 있다. 응용대상의 기판재질로 강과 알루미늄은 물론, 대부분의 재질이 가능하다. 그러나 기판에 가해지는 이온충격을 이용하므로 유리나 산화물계 세라믹 등의 절연 물질의 피막생성속도는 느리다.

또 전도성물질의 경우에도 얻어지는 피막은 전기저항이 크기 때문에 3μm이상의 두꺼운 막을 가지는 것은

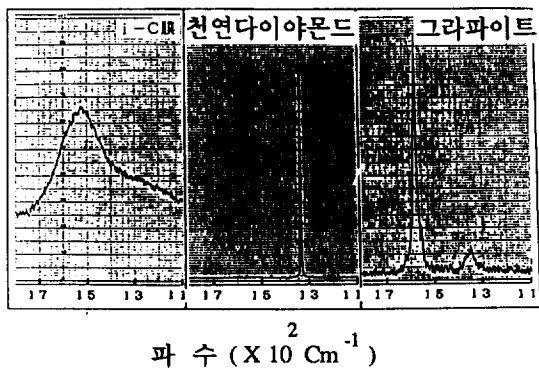


그림 3. 각종 탄소의 라만스펙트로 분석결과

관한다. 그러나 현재까지의 실험결과에서는 실용적으로는 1μm이하로 충분하다. 두꺼운 막은 박리가 쉽게 일어나는 문제도 많다.

본 방법은 기체분자와 원자가 전자충격에 의해서 양이온으로 되는 것을 이용한 것이다. 이 원리를 그림 5

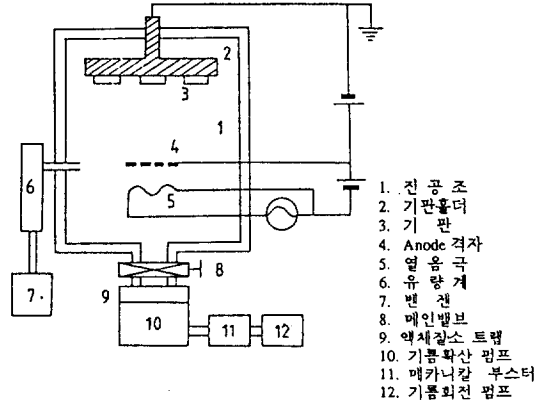


그림 4. i-c막 생성장치 개요

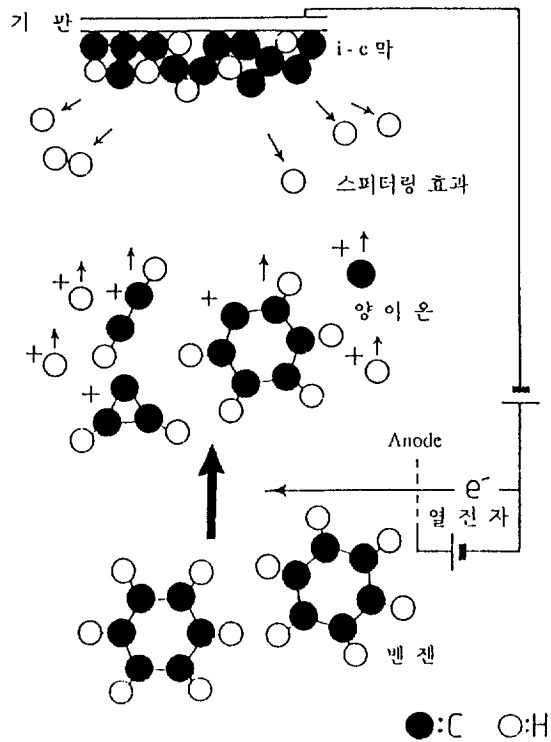


그림 5. i-c막 생성 원리

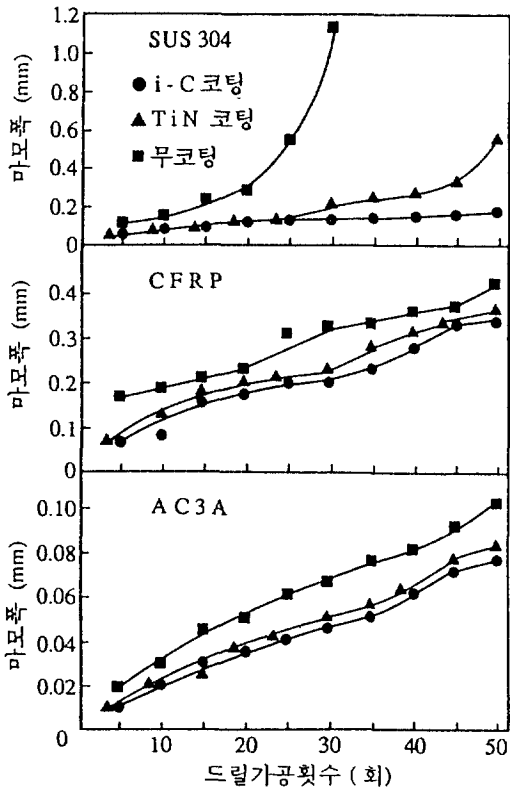


그림 6. 각 재료를 드릴가공시 드릴가공회수와 마모폭 관계

에 나타내지만 C_6H_6 는 열전자 충격에 의해서 각각의 양이온으로 변화되고 여기에 1의 전압(1~2Kv)을 걸어 기관에 충돌할때, 결합 energy의 작은 수소(H)는 스퍼터링되고 카본은 피막으로 증착성장한다. 이때문에 이 카본막은 수소를 포함한 탄소 피막으로 된다.

또한 그 구조는 비정질상을 가지고 있어 다이아몬드와 구분을 위해 Diamond상 카본피막 또는 i-C피막으로 부른다.

시판되는 센타드릴($\phi 3mm$, SKH 51)을 사용하여 각종 재료를 드릴 가공하여 본 방식에서 얻어지는 i-C막의 성능을 평가하였다. 그 결과는 그림 6~8 과 같다.

드릴 가공은 NC 밀링을 사용하여 무운활 상태로 행하고 회전수는 1600 rpm, 이송속도는 0.05mm/rev 절입깊이는 5mm 일정하게 하였다. 그림 6은 드릴선단의 날부분에서의 마모정도 변화를 나타낸 것으로 i-C 피막은 abrasive Wear나 굽힘마모와 용착마모가 같이 일어날 때는 그렇게 효과가 없음을 알 수 있다. 그러나

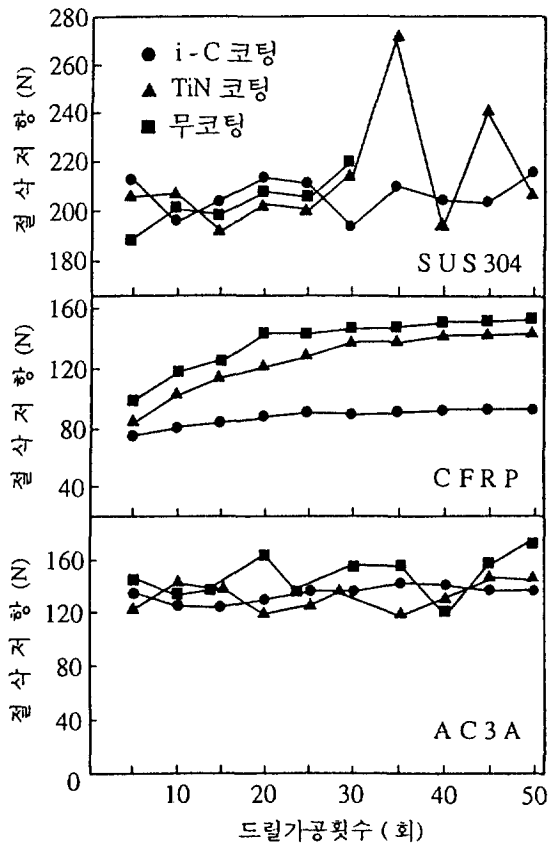


그림 7. 각 재료를 드릴가공시의 드릴가공회수와 절삭저항 관계

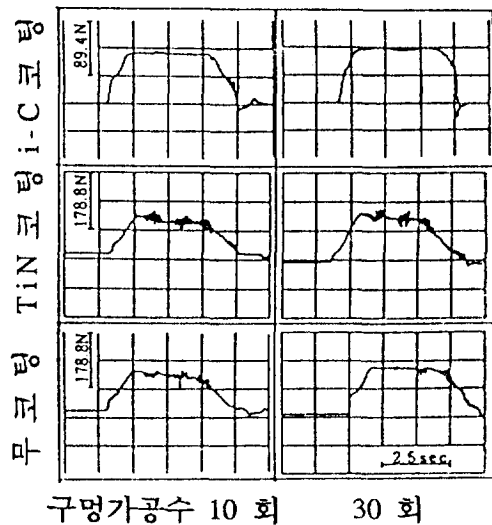


그림 8. CFRP를 구멍가공 중 절삭저항 변동

Whesive Wear 응착마모만 일어나는 경우 i-C피막은 매우 효과적임을 알 수 있다.

그림 7 및 그림 8은 마모시험중 절삭저항 변동을 나타낸 것으로 모든 재료에서 i-C막은 절삭저항치 안정성에 크게 기여함을 볼 수 있다. 이 절삭저항의 안정성은 가공경도와 피가공면의 성상에 크게 영향을 준다. 또 i-C막은 윤활효과가 뚜렷하였다. 즉 재료의 피가공면을 관찰한 경우 i-C피막을 코팅한 드릴의 경우가 윤활효과가 가장 뚜렷함을 볼 수 있다.

5. 응용 및 향후 연구과제

다이아몬드상 피막은 여러가지 우수한 면을 가지고 있어 여러모로 응용이 기대된다. 현재 일부이지만 이미 실용화 된것도 있고 아직 초기단계의 특성평가 단계에 있는 것도 있고 실용화 연구가 진행되고 있는 것도 있다. 여기에서는 응용이 기대되어 연구가 진행되는 대상을 열거한다.

- 공구-윤활성, 내마모성, 열전도성
- 금형-윤활성, 내마모성, 열전도성, 내식성, 이형성
- 보호피막-내마모성, 열전도성, 내식성, 저열팽창 계수
- 반도체-고유저항치; 10~10 Ωcm
- 절연체-고유저항치; 10~10 Ωcm
- 장식품-내마모성, 간섭색의 이용
- 음향부품-초음속
- 광학부품-적외선의 투과성

이상과 같이 다이아몬드상 피막은 금후 여러가지 분야에서 응용이 기대되어 CVD나 PVD에 의한 방법이 검토되고 있으나 양쪽다 장단점이 있어 보완 해결되어야 하는 문제가 있다. 특히, PVD, CVD 모두에게 밀착성에 대해서 아직 불명확점이 많고 금후 여기에 개선

되는 것이 바람직하고 있어 향후 밀착성 연구에 의해 크게 개선되리라 생각한다. CVD에 의한 방법은 다이아몬드의 결정성 및 특성을 이용할 경우 유리할 것이다. 예로서는 음향부품, 광학부품, 절연체 등이 열거되고 있다.

그러나 간섭색과 보호피막을 고려할때 균일한 피막의 생성 및 정확한 피막두께 제어가 가능한 PVD쪽이 유리하다. 즉, PVD에서는 피막두께에 대응하여 황색, 녹색, 청색, 적갈색, 흑색등 광범위한 간섭색이 얻어지는 것이 특징이다. 보호피막을 요구하는 경우 모재의 종류가 다양하고 Substrate의 기능성을 잃어버리기 때문에 될 수 있는한 얇고 균일하면서도 치밀한 피막을 얻는 것이 중요할 것이다. 또한, 공구에 적용할 경우 CVD와 PVD는 코팅의 목적이 다르다. 즉, CVD는 다이아몬드 공구의 대체품으로서 고려될 수 있으며, PVD는 TiN Coating의 경우와 같이 모재공구의 보호용으로 간주할 수 있다. 다이아몬드 공구의 대체품으로 고려할 경우 강의 가공용으로는 부적당하며 Al과 황동 등에 한정된다. 즉, 가공중에 반응이 일어나면 곤란하다. 강을 가공할 경우 발열에 의해서 접촉부에서 반응이 일어난다. CVD의 경우 강재 표면에 다이아몬드 상피막을 제조하는 것은 불가능하며 현재는 CVD를 공구에 적용하는 것은 초경정도이다. 또한 CVD 피막은 요철이 심하기 때문에 공구 수명향상을 목적으로 이용할 것은 곤란한 문제가 있다.

모재 공구의 보호용으로 이용하는 경우, 가공은 모재에 의해 이루어지므로 다이아몬드 피막은 2차적인 역할을 담당하게 되며, 따라서 강은 물론 여러 재료에 폭넓게 적용될 수 있다.

이 경우는 피막의 윤활효과를 이용하는 것이어서 날 끝의 코팅은 큰 의미가 없다. 이것은 TiN Coating한 공구의 경우와 동일하다.