

## MPCVD법으로 증착된 다이아몬드 박막 특성에 미치는 메탄가스의 영향

송진수<sup>1,a</sup>, 남태운<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 중소기업진흥공단 컨설팅사업처

<sup>2</sup> 한양대학교 금속재료공학과

## Effect of Methane Gases on the Properties of Diamond Thin Films Synthesized by MPCVD

Jin-Soo Song<sup>1,a</sup> and Tae-Woon Nam<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Consulting Management, SBC, Seoul 150-718, Korea

<sup>2</sup> Department of Metallurgical Material Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received January 17, 2011; Revised February 21, 2011; Accepted February 22, 2011)

**Abstract:** Diamond thin films were deposited on pretreated Co cemented tungsten carbide (WC-6%Co) inserts as substrate by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) system, equipped with a 915MHz, 30kW generator for generating a large-size plasma. The substrates were pretreated with two solutions Murakami solution [ $\text{KOH}:\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6:\text{H}_2\text{O}$ ] and nitric solution [ $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ ] to etch, WC and Co at cemented carbide substrates, respectively. The deposition experiments were performed at an input power of 10 kW and in a total pressure of 100 torr. The influence of various  $\text{CH}_4$  contents on the crystallinity and morphology of the diamond films deposited in MPCVD was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The diamond film synthesized by the  $\text{CH}_4$  plasma shows a triangle-faceted (111) diamond. As  $\text{CH}_4$  contents was increased, the thickness of diamond films increased and the faceted planes disappeared. Finally, Faceted diamond changed into nano-crystalline diamond with random crystallinity.

**Keywords:** Diamond thin film, Deposition,  $\text{CH}_4$  Gas, MPCVD

### 1. 서 론

WC-Co 공구에 다이아몬드를 코팅하여 공구의 수명을 연장시키고자 하는 많은 연구가 있었으나 큰 성과를 거두지 못한 이유로는 첫째, 바인더로 사용된 코발트에 의한 모재와 다이아몬드 필름간의 밀착력 저하에 의한 것이다 [1]. 둘째는 기상화학증착법에 의

해 증착된 코팅층이 재현성이 나쁘거나 증착 필름의 오염 그리고 대면적화의 어려움에 따른 비경제성 때문이다 [2].

코발트는 다이아몬드의 핵생성을 억제하고 흑연의 생성을 촉진시켜 밀착력을 저해하는 것으로 알려져 있다 [3]. 이와 같은 코발트의 영향을 최소화하여 밀착력을 향상시키기 위해 모재 표면에 존재하는 코발트를 제거하거나 중간층을 형성시켜 코발트의 확산을 억제시키는 방법, 안정적인 코발트 복합물을 형성시

a. Corresponding Author : sking@sbc.or.kr

키는 방법 등 다양한 방법이 연구되었다. 이들 방법 중 2단계 부식법, 즉 무라카미 용액 부식 후 산 용액으로 부식시키는 방법이 현재까지 가장 좋은 결과를 보이고 있다 [4].

다양한 기상화학증착법 중에서 최근에 다시 주목을 받고 있는 것이 마이크로웨이브 플라즈마에 의한 다이아몬드 증착법이다. 마이크로웨이브 플라즈마법은 공정의 안정성, 막의 재현성, 높은 에너지 효율 등의 장점을 가지고 있다. 특히, 마이크로웨이브 발생장치가 고출력화 됨으로써 대면적화가 가능하여 상업화 가능성이 대단히 높은 증착법이다 [2].

다이아몬드 코팅 공구의 상업화에 걸림돌이 되고 있는 또 다른 이유로는 조대한 다이아몬드 결정 입자를 들 수 있다. 조대한 결정 입자는 마모 정도가 높고 피삭물의 표면 품질과 정밀 공정에 나쁜 영향을 미치게 된다 [5]. 이를 해결하기 위해 다이아몬드 코팅층을 기계적으로 연마하여 사용하는 것이 가능하나 많은 시간과 경비가 소요되고, 복잡한 형상의 절삭 공구에는 적용이 어려워 실용화하기에는 여러가지 문제점이 있다 [6,7]. 이 같은 비경제적인 후 가공 처리를 생략하여 경제성을 높일 수 있고, 복잡한 형상의 공구에 적용이 가능한 방법으로는 결정 입자의 크기를 작게 하여 표면의 평활도를 향상시키는 방법이 있다 [8].

본 연구의 목적은 마이크로웨이브 플라즈마 기상화학증착법으로 WC-Co 초경공구의 표면에 다이아몬드 필름을 증착하여 초경공구의 성능을 개선하는 것이다. 특히, 공정 가스량이 다이아몬드 결정 입자 형상에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 가로, 세로 크기가 각각 12.7 mm 크기에 두께가 3.2 mm인 WC-6%Co 인서트를 시편으로 사용하였으며 트리클로로에틸렌 (trichloro-ethylene), 아세톤 그리고 이소프로필알코올 (isopropyl alcohol) 용액에서 각각 10분간 초음파 탈지를 하였고, 텅스텐 카바이드 부식을 위해서 무라카미 용액 [ $H_2O:KOH:K_3Fe(CN)_6 = 10:1:1$ ]을 사용하였으며, 코발트 부식을 위해서 35 v/o 질산 수용액을 사용하였다 [4,9-11].

무라카미 용액 및 질산에서 부식한 시편은 다이아몬드를 증착하기 전에 핵생성 촉진 및 흑연 생성을 최소화하기 위해 다이아몬드 에멀전과 알루미늄나이트레이트 용액에서 처리하였다. 시편을 약 50 nm 다이아몬드 분말의 에멀전 (emulsion)에 넣고 초음파를

**Table 1.** Experimental conditions for MPCVD with varying  $CH_4$  contents.

| Parameters                 | Amounts                            |
|----------------------------|------------------------------------|
| Microwave input power (kW) | 10                                 |
| Deposition time (hour)     | 1                                  |
| Gas pressure (torr)        | 100                                |
| $H_2$ flow rate (sccm)     | 2,000                              |
| $CH_4$ flow rate (sccm)    | 10, 20, 30, 40<br>50, 75, 100, 125 |

이용하여 WC 표면에 스크래치를 형성시켜 핵생성 사이트를 제공할 목적으로 40분간 수행하였으며, 최종적으로 알루미늄나이트레이트 용액에 수 십분간 처리를 함으로써 증착 과정에서 모재의 온도 상승 시 모재 내부의 코발트가 표면으로 확산되는 것을 방지하고자 하였다 [12].

본 연구에 사용된 마이크로웨이브 플라즈마 CVD (MPCVD) 장치는 915 MHz에서 30 kW까지 출력이 가능한 마이크로웨이브 발생 장치 (IBF, Germany)와 자체 제작한 반응실로 구성되어 있다.

높은 전력과 압력 하에서 플라즈마가 발생하기 때문에 플라즈마에서 발생하는 열만으로도 충분히 시편이 가열되기 때문에 별도의 가열 장치가 모재 홀더 (substrate holder)에 설치되어 있지 않다. 그러나 시편과 Mo판 그리고 모재 홀더의 과열을 방지할 목적으로 모재 홀더에는 충분한 냉각수가 공급되어지게 제작된 장비이다.

본 연구에서는 다이아몬드 기상합성 시 메탄량이 CVD 다이아몬드 결정성과 결정립 성장 속도 그리고 CVD 다이아몬드 형상에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 메탄량을 제외한 나머지 변수들 즉, 입력 전력, 증착 시간, 가스 압력, 수소량에 의한 영향을 최소화하기 위해 표 1과 같이 값을 고정시켰다. 특히 흑연의 생성량을 최소화하기 위해 수소 공급량은 2,000 sccm으로 충분히 공급하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CVD 다이아몬드 코팅에 미치는 메탄의 영향을 관찰하기 위해 10 kW의 입력 전력에 공정압력 100

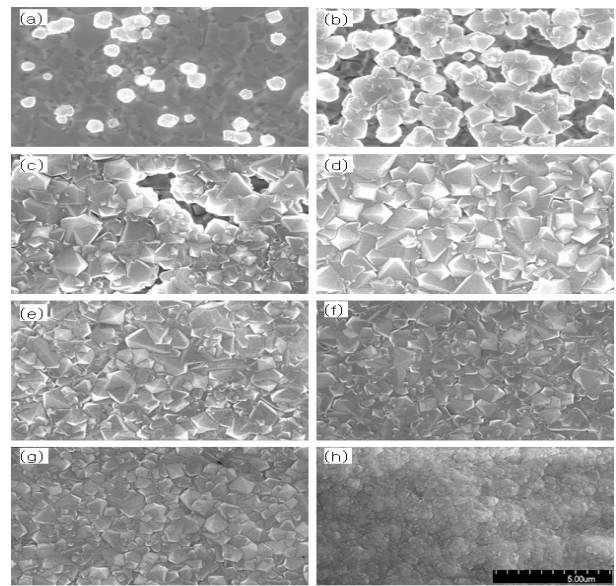
torr, 수소 2,000 sccm 공정 조건에서 1시간 동안 메탄량만을 변화시키면서 증착하였다. 그림 1은 WC-6%Co 인서트의 표면에 증착된 다이아몬드의 미세조직 사진이다. 미세조직 사진에서 보이는 바와 같이 메탄량이 증가할수록 다이아몬드 합성량이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 1(a)은 메탄량이 10 sccm에서 1시간 증착한 시편의 미세조직 사진이다. 모재 위에 생성된 다이아몬드는 핵생성 단계를 거쳐 결정립이 성장하는 단계에 있는 것을 알 수 있으며, 결정립들은 서로 합체되어 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 일부 다이아몬드 표면에서 작은 다이아몬드가 성장하는 것을 관찰할 수 있는데 이를 통해, WC-6%Co 모재 표면에서 다이아몬드의 성장은 그림 1(a)에 나타나듯이 섬 (island) 형태로 성장하는 것을 알 수 있다.

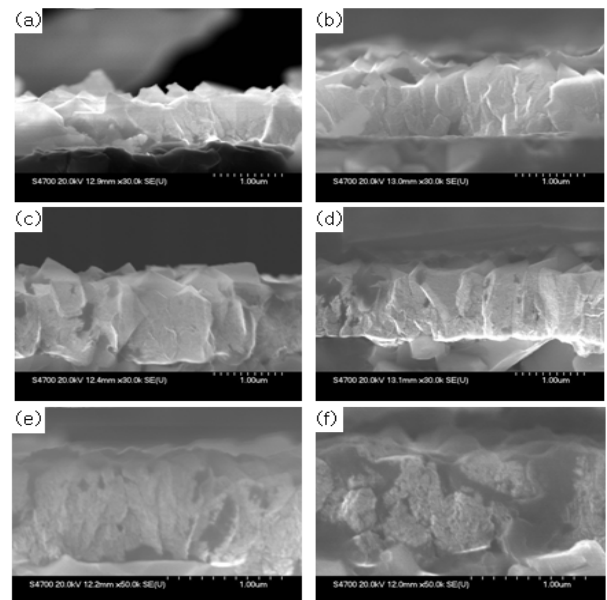
메탄량이 증가할수록 결정립들은 더욱 성장하여 서로 합체된 형상을 보였으며 그림 1(c)에서 관찰되는 바와 같이 메탄량이 30 sccm까지는 CVD 다이아몬드가 모재 표면을 완전히 덮지는 못했다. 그러나 메탄량이 40 sccm 이상에서는 표면을 완전히 덮을 정도로 코팅층이 형성되었으며, 100 sccm까지는 표면 형상에 큰 변화를 나타내지 않았다. 그림 1(a)~(g)에서 보이는 것과 같이 결정 입자의 형태가 (111) 결정면이 지배적으로 관찰되는 양상을 보이고 있다 [13,14].

그림 1(h)에서 관찰되는 것과 같이 메탄량이 125 sccm에서는 표면 형상에 급격한 변화를 나타내었다. 100 sccm까지 나타나던 (111) 결정면은 사라졌고, 표면의 요철 또한 많이 감소한 것으로 보인다. 그림 2는 메탄량이 각각 100 sccm과 125 sccm 일 때의 미세조직 사진이다. 메탄량이 100 sccm인 경우 증착된 다이아몬드 결정 입자의 표면이 많이 거칠어진 것을 관찰할 수 있고, 125 sccm에서는 결정 입자가 특정한 결정면을 나타내지 않음을 알 수 있다. 그리고 표면에 많은 작은 결정 입자들이 생성되어 있음을 관찰할 수 있는데 이는 이차 핵생성에 의해 생성된 결정 입자로 판단된다.

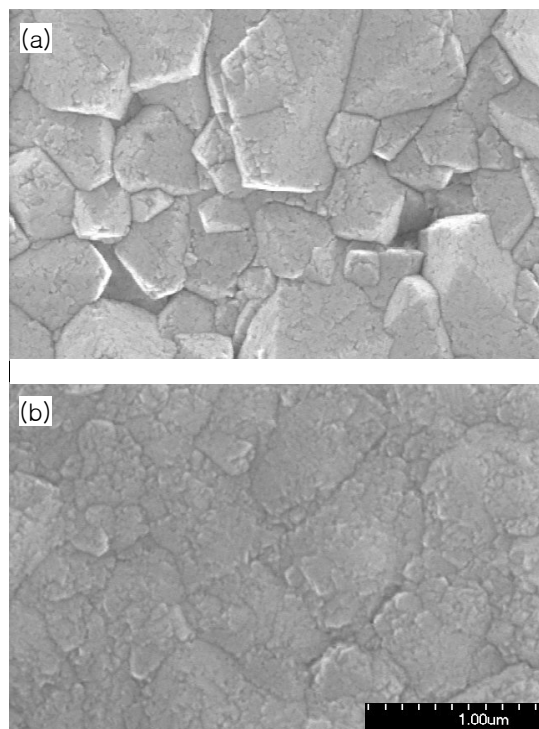
다이아몬드 필름이 형성된 각 시편의 단면을 관찰한 결과가 그림 3으로 나타나고 있으며 메탄량이 증가함에 따라 박막층의 두께는 점차 더 두꺼워졌고, 다이아몬드의 단면 형상은 주상정의 형태로 성장하는 것을 알 수 있었다. 그리고 메탄량이 증가함에 따라 다이아몬드 결정 입자사이에서 흑연으로 추정되는 물질이 더 많이 관찰되었다 [15].



**Fig. 1.** The SEM micrographs of the films deposited with various  $\text{CH}_4$  contents : (a) 10 sccm, (b) 20 sccm, (c) 30 sccm, (d) 40 sccm, (e) 50 sccm, (f) 75 sccm, (g) 100 sccm, and (h) 125 sccm.



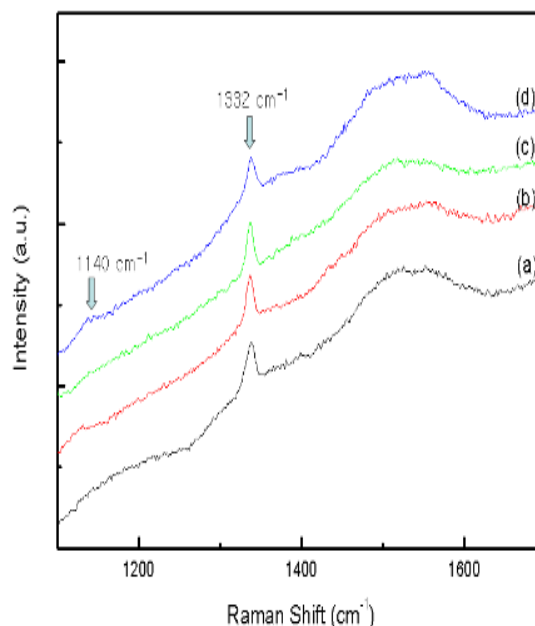
**Fig. 2.** The SEM micrographs showing cross-section morphologies of the films deposited with various  $\text{CH}_4$  contents : (a) 30 sccm, (b) 40 sccm, (c) 50 sccm, (d) 75 sccm, (e) 100 sccm, (f) 125 sccm.



**Fig. 3.** The SEM micrographs of the diamond films deposited with different  $\text{CH}_4$  contents : (a) 100 sccm and (b) 125 sccm.

그림 4는 메탄량을 달리한 시편들의 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 모든 스펙트럼에서 다이아몬드 피크 ( $1,332\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되어 SEM 사진에서 확인된 바와 같이 다이아몬드가 증착되었음을 알 수 있다. 그러나 시편의 피크가 단결정 다이아몬드가 가지는  $1,332\text{ cm}^{-1}$  피크보다 조금씩 높은 값인 약  $1,336\text{ cm}^{-1}$ 을 나타내고 있다. 이것은 모재와 CVD 다이아몬드간의 열팽창계수 차이에 의한 압축 잔류 응력 영향에 의한 것으로 알려져 있다 [16-18].

메탄량이 증가할수록 약  $1,480\text{ cm}^{-1} \sim 1,580\text{ cm}^{-1}$  사이의 피크가 넓어지면서 강해지는 것을 관찰할 수 있는데 이 영역은 비 다이아몬드와 관계있는 피크다. 이 영역은 흑연의 공명 효과 (resonance effect)에 의해 다이아몬드 피크보다 50배가량 강하게 반응하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 영역은 비 다이아몬드와 관계있는 피크이다. 그러나 그림 4의 라만 분석에서 보는 바와 같이  $1,480\text{ cm}^{-1} \sim 1,580\text{ cm}^{-1}$  영역의 강도가 점차 강하게 나타나고 폭이 넓어지는 것은 흑



**Fig. 4.** Raman spectra of the diamond films deposited with various  $\text{CH}_4$  contents of (a) 50 sccm, (b) 75 sccm, (c) 100 sccm, and (d) 125 sccm.

연의 생성량이 많아지고 있다는 확실한 증거이다. 시편 단면 사진에서 확인이 불가능했던 물질이 라만 분석 결과 흑연인 것을 확인할 수 있었다.

그림 4의 라만 분광 분석 결과 메탄량이 125 sccm 일 때의 라만 피크는 다른 시편에 비해 특이한 현상을 나타냈다. 다이아몬드 피크인  $1,332\text{ cm}^{-1}$  피크가 다른 시편의 피크에 비해 강도가 약해지고 폭이 넓어졌음을 알 수 있다. 그리고  $1,140\text{ cm}^{-1}$ 에서 약한 강도의 피크를 볼 수 있다. 그리고 CVD 다이아몬드를 라만 분석함에 있어 중요한 피크 중의 하나가 바로  $1,140\text{ cm}^{-1}$  피크이다. 이 피크가 바로 나노 결정립 다이아몬드와 관련 있는 피크로 강도가 아주 약하기 때문에 관찰에 주의를 필요로 한다.

이상의 관찰에서 수소량을 일정하게 공급하는 상태에서 메탄량을 증가시키에 따라 CVD 다이아몬드 합성량이 증가하여 박막의 두께가 두꺼워지는 것을 관찰할 수 있었으며, 또한 흑연의 생성량이 많아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 메탄이 일정량 이상이 되면 이차 핵생성이 촉진되어 나노 결정립 다이아몬드가 형성되는 것도 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

마이크로웨이브 플라즈마 기상화합증착법에서 입력 전력 10 kW, 공정 압력 100 torr에서 반응 가스 변화에 따른 다이아몬드 코팅의 특성 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 메탄가스 분압이 증가할수록 반응 라디칼공급량이 증가하여 CVD 다이아몬드의 합성량이 증가하였으며 코팅층이 점차 두껍게 증착되는 것을 알 수 있었다.
- 2) 메탄가스 분압이 높아질수록 흑연의 생성량이 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 3) 높은 메탄가스 분압에서는 2차 결정립 생성이 촉진되어 나노 결정립 다이아몬드가 형성되는 것을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

- [1] M. G. Peters, R. H. Cummings, *US Patent*, **5**, 236 (1993).
- [2] X. M. Meng, W. Z. Tang, Hei, C.M.Li, S.J. Askari, G.C.Chen, F. X. Lu, *Int. J. REFRACT. MET. HARD MAT.*, **26**, 485 (2008).
- [3] R. Haubner, A. Lindlbauer, B. Lux, *Diamond Rel. Mater.*, **2**, 1505 (1993).
- [4] Peters MG, Cummings RH. Eur Pat 0519 587 A1, (1992).
- [5] N. Dilawar, R. Kapil, *Thin Solid Films*, **323**, 12 (1998).
- [6] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. Lee, *Thermo physical Properties of Matter*, (TPRC Data Series Plenum, New York, 1975) p.12 .
- [7] R. E. Clausing, L. H. Horton, J. C. Angus, K. Peter, *Diamond and Diamond-like Films and Coatings* (Plenum, New York, 1990).
- [8] S. Soderber, K.Westergren, I. Reineck, P.E. Ekholm, H. Shahani, *Diamond Rel. Mater.*, (Elsevier) **43** (1991).
- [9] G. S. Vashilash, *Tooling and Production*, **18** (1995)
- [10] D. T. Quinto, *Tooling and Production*, **10** (1996).
- [11] R. S. Young, *Cobalt-Its Chemistry, Metallurgy, and Uses*, Reinhold Pub (New York ,1961) p.64
- [12] A. Köpf, M. Sommer, R. Haubner, B. Lux, *Diamond and Rel.* **10**, 790 (2001).
- [13] S. Aisenberg, and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953 (1971).
- [14] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, and R. Brenn, *Diamond Rel. Mater.*, **2**, 158 (1993).
- [15] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, *J. Crystal Growth*, **52**, 219 (1981).
- [16] L. Karson, L. Hultman and J. E. Sundgren, *Thin Solid Films*, **371**, 167 (2000).
- [17] W. Fang and C. Y. Lo, *Sensors and Actuators*, **84**, 310 (2000).
- [18] E. Uhlmann and K. Klein, *Surf. Coat. Technol.*, **131**, 448 (2000).