

초경합금 기판 위에 성장된 다이아몬드 박막의 내마모 특성

Wear behaviors of diamond thin films deposited on WC-Co substrate

김 대일* · 이 상희* · 윤 종현* · 김 병수* · 이 철화* · 박 종관** · 박 상현*** · 이 덕출*

(Dae-Il Kim*, Sang-Hee Lee*, Jong-Hyun Yoon*, Byung-Soo Kim*, Chul-Hwa Lee*,
Jong-Kwan Park**, Sang-Hyun Park***, Duck-Chool Lee*)

*인하대학교 전기공학과 **유한대학 정보통신과 ***경남대학교 전기공학과

Abstract

We prepared diamond thin films on WC-Co substrate in a mixture of $H_2-CH_4-O_2$ gas, using 13.56MHz RF PACVD. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to analyze the characteristics of thin film, and tribometer of ball-on-disk type were used to test the wear resistance between thin film and substrate. The good diamond quality and wear resistance was appeared with cemented tungsten carbide substrate treated with oxygen plasma.

Key Words(중요 용어) : SEM(주사 전자 현미경), XRD(X선 회절 분석), Raman Spectroscopy(라만 분광법)

1. 서론

다이아몬드는 강한 sp^3 의 cubic구조로서 높은 영율, 높은 열전도도, 높은 경도, 낮은 열팽창 계수 등과 같은 많은 특성들을 가지고 있다. 그리고 800℃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 $H_2-CH_4-O_2$ 혼합가스 상에서 13.56MHz RF PACVD법을 이용하여 WC-Co기판 위에 다이아몬드를 성장시켰다. 다이아몬드 구조를 관찰하기 위해 SEM, XRD, 라만 분광법을 사용하였고, ball-on-disk 내마모 측정을 하였다.

2. 본론

단시간 내에 다이아몬드를 합성하기 위해서는 여러 가지 기판 전처리가 상당히 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 기판의 전처리 방법으로는 다이아몬드 페이스트나 실리콘 카바이드 등으로 기계적 흠집을 내는 것, 아세톤이나 알코올 등의 용액에 다이아몬드 분말을 섞어 초음파를 이용하여 흠집을 내는 것 등이 알려져 있다. 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 초경합금(WC-Co)은 코발트 결합체가 들어있으므로 다이아몬드의 형성이 곤란하다. 본 실험에서는 박막의 핵 생성밀도를 증가시키기 위하여 $HNO_3:H_2O = 1:1$ 용액에서 20분간 처리하여 결합체로 사용된 코발트 성분을 제거한 후 3 μm 의 다이아몬드 페이스트로 기계적 흠집을 내고 에탄올에서 10분간 초음파로 2회 세척을 한 후 건조하여 사용하였다.

다이아몬드는 카바이드 층을 쉽게 형성하는 재료에서 성장이 잘되는 것으로 알려져 있다. 텅스텐도 이러한 재료에 속하고 있으나, 기판으로 사용된 초경합금은 이미 텅스텐과 탄소가 결합된

텅스텐 카바이드(WC)이다. 초경합금으로부터 탄소성분을 제거하기 위해 산소를 5sccm으로 고정하고 방전전력을 변화시켜 30분간 플라즈마로 전처리한 후 X-선 회절분석을 하였다. 방전전력 500W에서 처리한 피크는 처리하지 않은 피크와 거의 동일하였으나, 600W와 700W에서 처리한 시료에서는 텅스텐 카바이드(WC)의 피크강도가 현격히 줄어들었으며, 탄소가 제거된 텅스텐(W) 피크와 텅스텐과 산소가 결합한 산화 텅스텐(WO₃)의 피크도 나타났다. 이것은 방전전력의 증가에 따라 산소 플라즈마에 의한 산소의 에칭작용으로 인하여 기관의 재질인 텅스텐과 탄소의 결합이 파괴되어 텅스텐 카바이드(WC)의 XRD 피크강도가 줄어들었으며, 결합이 파괴된 탄소가 산소에 의해 에칭되어 기관 표면에서 텅스텐(W)과 산화 텅스텐(WO₃)의 피크가 나타난 것으로 생각된다. 그림 1에 산소 플라즈마로 처리한 초경합금의 XRD 분석 결과를 나타내었다.

그림 2와 그림 3은 산소 플라즈마 처리를 행한 기관에 H₂ - CH₄ - O₂의 혼합 기체에 대해 방전전력 600W, 반응압력 20torr, 수소유량 50sccm, 메탄농도 5%로 고정시키고, 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들의 SEM 형상과 XRD 패턴을 나타내었다. 이때 박막의 합성 시간은 70시간, 기관온도는 750℃이었다. 산소농도 7%와 9%의 시료에서는 구형의 입자가 형성되었으며, 10%와 11%에서는 산소에 의한 에칭작용의 증가로 더 울퉁불퉁한 입자가 형성되었다. 산소농도 12%에서는 울퉁불퉁한 표면도 에칭이 되어 다시 매끄러운 표면이 나타났다. 산소농도의 증가에 따라 다이아몬드의 피크강도는 증가하였으며, 산소농도 10%에서 가장 큰 피크강도를 보였고, 산소농도가 그 이상으로 증가하면 비정질 탄소뿐만 아니라 생성된 다이아몬드도 같이 에칭이 되어 피크 강도는 오히려 감소했다.

그림 4는 위의 시료들에 대한 라만 분광분석 결과를 나타내었다. 어떤 시료에서도 첨예한 다이아몬드의 피크는 관찰되지 않았는데 이것은 산소의 에칭작용에도 불구하고 높은 메탄농도에서 다이아몬드를 제작하므로 입자의 표면이 비정질 탄소성분으로 덮여있기 때문이라 사료된다. 7%의 시료에서는 피크가 거의 나타나지 않았고, 산소농도가 증가할수록 다이아몬드 피크는 증가하여서 11%에서 최대치 피크를 나타내었다. 12%피크에서는 감소한 피크가 나타났다. 또한, 모든 시료에서 1336cm⁻¹와 1580cm⁻¹ 부근에서 브로드한 피

크가 나타난 것으로 미루어 박막 내에 비 다이아몬드 성분이 함유되어 있는 것으로 생각된다.

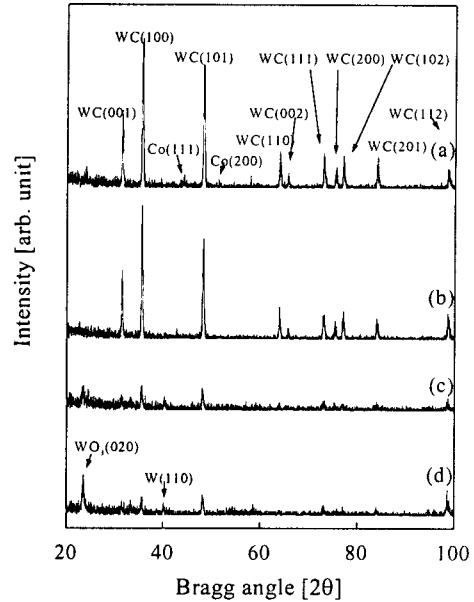
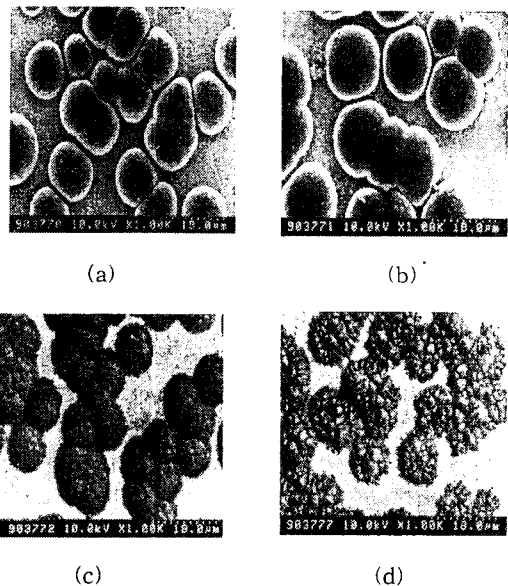
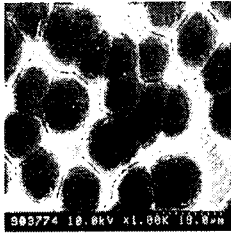


그림 1. 방전전력을 변화시키며 O₂ 플라즈마로 처리한 초경합금의 XRD 패턴(처리시간 : 30분 (a) 초경합금, (b) 500W, (c) 600W, (d) 700W)





(e)

그림 2. H₂-CH₄-O₂계에서 산소농도 변화에 대한 박막의 SEM 형상(방전전력: 600W, 반응압력 : 20torr, 메탄농도 : 5%, 기판온도 : 750℃)
((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)

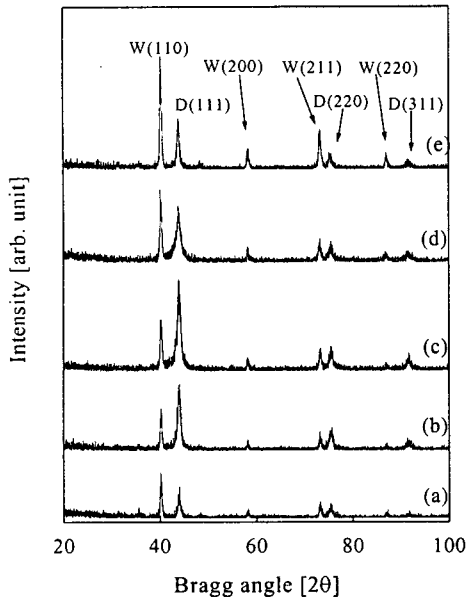


그림 3. H₂-CH₄-O₂계에서 산소농도 변화에 대한 박막의 XRD 패턴(방전전력 : 600W, 반응압력 : 20torr, 메탄농도 : 5%, 기판온도 : 750℃)
((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)

그림 5는 수소에 대한 산소의 농도를 변화시키면서 합성한 박막들에 대한 내마모 측정기를 사용하여 다이아몬드 박막의 내마모 특성을 측정된 시편의 SEM 형상 측정결과를 나타내었다. 내마모 측정을 위해 반경 3mm의 SiC ball을 상대재로 사용하

였으며 하중은 2N, 내마모 측정의 반경을 2mm, 분당 회전수를 181회 그리고 총 회전수를 1000회로 고정하였다. 내마모 특성의 평가는 일반적으로 시편의 마모된 깊이와 폭을 측정함으로써 마모에 대한 저항성을 평가하였다. 기관으로 사용한 초경합금의 마모 폭은 아주 작았으나(그림(a)), 다이아몬드를 증착한 시료들은 기관에 비해 월등히 큰 마모 폭을 나타내었다. 이것은 내마모 시험 시 떨어져 나간 다이아몬드 막의 파편들이 다시 막의 마모에 참여한 결과라 판단된다. 산소농도가 낮은 7%와 9%의 시료들은 기관과 막과의 부착력이 좋지 않아 떨어져 나간 막의 파편들이 SiC 볼과 다이아몬드 막을 마모시킴으로서 접촉면적이 증가하기 때문에 더 높은 농도의 시료들에 비해 훨씬 큰 마모 폭을 나타내었다. 산소농도 10%의 시료는 막의 입자들이 거의 모두 떨어져 나간 것에 비해, 산소농도 11%와 12%의 시료는 입자들이 남아 있는 것으로 미루어 부착력이 우수한 것으로 생각된다. 그리고 산소농도 7%를 마모한 SiC 볼의 직경이 가장 컸으며, 산소농도 11%를 마모한 볼은 중간 정도의 직경을 나타내었다.

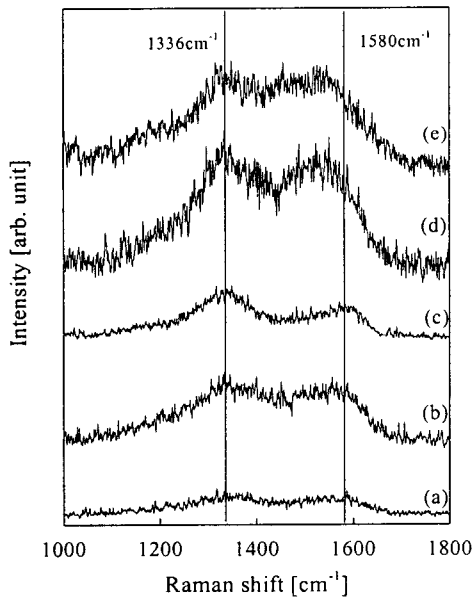


그림 4. H₂-CH₄-O₂계에서 산소농도 변화에 대한 박막의 라만 스펙트라(방전전력 : 600W, 반응압력 : 20torr, 메탄농도 : 5%, 기판온도 : 750℃)
((a) 7%, (b) 9%, (c) 10%, (d) 11%, (e) 12%)

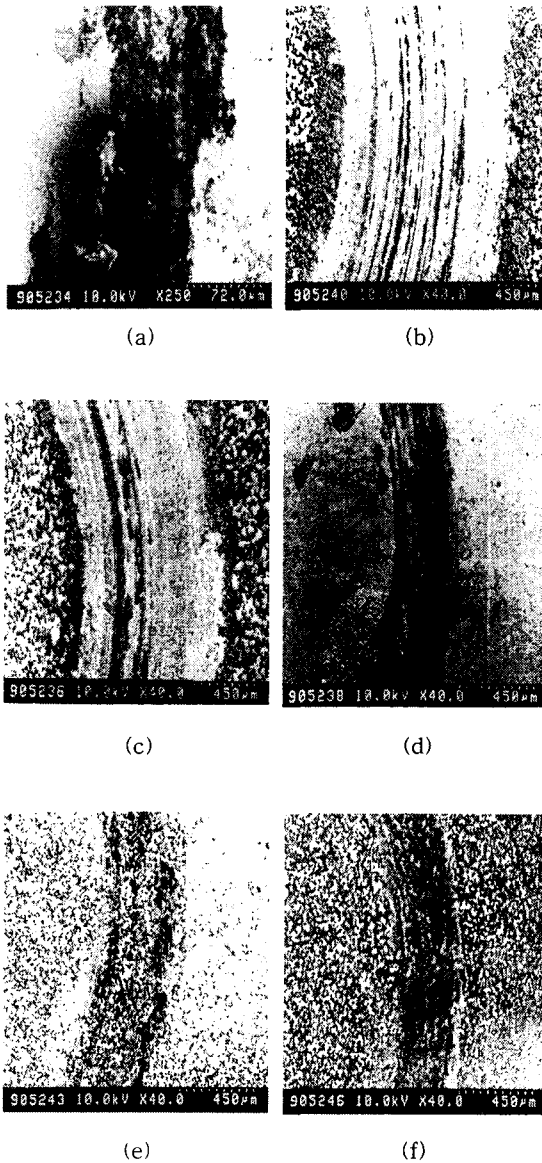


그림 5. 그림 2의 시료들에 대한 내마모 측정
(하중 : 2N, 총회전수 : 1000)

3. 결론

질산 용액에서 전처리와 3 μ m 다이아몬드 페이스트로 연마 후, 산소 플라즈마에서 처리를 한 초경합금(WC) 기관에서 메탄농도를 5%로 고정시키고 H₂ - CH₄ - O₂ 계에서 산소농도를 변화시켜 다이아몬

드를 합성한 결과 질과 부착력이 우수한 다이아몬드 막을 얻을 수 있었다. 질과 부착력을 측정한 결과 메탄농도 5%, 산소농도 11%에서 제작한 시료가 가장 좋은 질과 우수한 부착력, 내마모 특성을 나타내었다.

이상의 결과로부터 H₂ - CH₄ - O₂ 계에서 성장률이 높고 질이 우수한 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다. 부착력과 내마모 특성을 통한 다이아몬드 공구로의 응용 가능성은 메탄농도 5%일 때 산소농도 11%인 시료가 부착력과 내마모 특성이 우수하게 나타났으므로 다이아몬드 공구로의 응용 가능성이 높다고 판단되어진다. 그러나, 다이아몬드 공구의 상품화를 위해서는 부착력과 내마모 특성뿐만 아니라 다른 여러 가지의 특성을 만족시켜야 하므로 앞으로 더욱 많은 연구가 필요하다고 생각되어진다.

4. 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 methane 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