

MWCVD에 의한 다이아몬드 필름의 합성과 절삭 공구에의 응용

서문규 · 김윤수*

청주대학교 화학과

*한국화학연구소 무기소재연구부

(1993년 9월 10일 접수)

Diamond Film Synthesis by MWCVD and Its Application to Cutting Tools

Kyu Seo-moon and Yunsoo Kim*

Dept. of Chemistry, Chongju University

*Inorganic Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received September 10, 1993)

요 약

CH₄-H₂-Ar 혼합 기체로부터 MWCVD에 의해 Si 기판 위에 다이아몬드 필름을 합성하고, 이를 brazing 법으로 초경 공구에 접착시킨 후 실제 절삭 능력을 비교해 보았다. 조건에 따라 0.5~10 μm/hr의 증착속도를 보였으며, 100~300 μm 두께의 다이아몬드 필름을 얻을 수 있었다. 다이아몬드 필름을 RF 유도가열법으로 일반 초경 합금에 brazing한 후 Si 단결정 봉에 대한 연삭 시험 결과 현저히 우수한 성능을 보였다.

ABSTRACT

Diamond films were synthesized using CH₄-H₂-Ar mixture gases by MWCVD, and cutting ability was tested after brazing them onto WC tools. Growth rates were in the range of 0.5~10 μm/hr depending on the deposition conditions, and diamond films with thickness of 100~300 μm were obtained. Diamond tools brazed by RF induction method showed an enhanced cutting ability in the cutting test of Si single crystal rod.

1. 서 론

다이아몬드는 기계적 경도, 내열성, 열전도도, 광투과도, 전기 절연성 등이 우수한 이상적인 재료로서 그 응용 범위가 무한히 넓다. 특히 지난 80년대 중반에 개발된 화학증착법(CVD)에 의한 다이아몬드 합성^{1,2)}은 다이아몬드가 필름 형태로 제조된다는 점에서, 입자 형태로만 제조되는 기존의 고온고압법보다 응용 가치가 크다 하겠다. 그러나 CVD 다이아몬드의 실제 공업적인 응용을 위해서는 다이아몬드의 고결정성, 단결정화, 기판 온도와 표면 처리 등의 문제점을 해결해야만 하며, 현 단계에서 가장 손쉽게 접근할 수 있는 분야는 고경도, 내마모성을 이용한 절삭 공구에의 응용이다. 이에는 단지 높은 경도를 지니는 박막의 빠른 증착속도, 절삭 공구와의 좋은

접착력만이 요구되기 때문에 증착 조건이 까다롭지 않으며, DLC(diamond-like carbon) 정도의 물성을 지닌 필름이어도 응용이 가능하다.

빠른 증착 속도면에서는 arc 법³⁾, oxy-acetylene torch⁴⁾, 고출력 플라즈마⁵⁾ 등에 의해 100~500 μm/hr의 빠른 성장이 가능하여 접착력이 가장 큰 문제라 할 수 있다. 실제 공정의 단순화, 복잡한 표면 형상을 가지는 공구에의 응용 등을 고려한다면 공구를 기질로 하여 직접 CVD 증착을 피하는 게 가장 바람직하다. 그런데 현재까지는 직접 증착의 경우 접착력에 다소 문제가 있다고 알려져 있다⁶⁾. 일반적으로 많이 사용되는 초경 합금은 WC+Co 합금으로, WC는 경도가 커서 절삭 능력은 좋지만 내충격성이 약해 Co를 5~15% 정도 binder로 넣어 제조하고 있다. 그런데 이 Co가 CVD 합성시 탄소와

결합하여 Co_2C 로 변하거나, 증착된 탄소를 graphite 상으로 만드는 것으로 알려져 있다. 따라서 초경 공구 위에 직접 증착이 쉽지 않고, 또 증착이 이루어진다고 하여도 접착력이 좋지 않은 결과를 얻게 된다. 이를 극복하기 위해 Co를 효과적으로 제거하는 것으로 알려진 에탄올을 메탄 대신 공급하기도 하고⁷⁾, decarburizing 방법으로 접착력을 향상시키려는 연구⁸⁾도 보고된 바 있다.

최근에는 접착력을 어렵게 향상시키기보다는 brazing 기법(다이아몬드 분말을 소결시켜 실제 공구에 응용하는 기존 방법에서 이미 쓰이는 기법)을 이용한 응용이 먼저 시도되고 있다⁹⁾. 즉 증착이 용이한 Si 기판 위에 다이아몬드 필름을 성장시키고, HF 용액으로 Si 기판을 제거하면 free-standing 다이아몬드 필름을 얻을 수 있는데, 이를 WC 초경 공구 위에 Ag solder로 brazing시키는 방법이다.

본 연구에서는 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ 혼합 기체로부터 MW 플라즈마 CVD 방법으로 Si 기판 위에 다이아몬드 필름을 합성하고, 이를 brazing 법으로 초경 공구에 접착시킨 후 실제 절삭 능력을 비교해 보았다.

2. 실험

MW 플라즈마를 bell-jar 형태의 석영관 내에 발생시켜

$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ 혼합기체로부터 Si 기판 위에 다이아몬드 필름을 합성하였으며, 사용한 MWCVD 장치의 개요도를 Fig. 1에 보였다. MW 발생기로는 ASTeX 사 Model S-1500(2.45 GHz, 최대 출력 1.5 kW)을 이용하였고, 3-stub tuner matching으로 반사파를 5W 이내로 조절하였다. Symmetric coupler를 통해 SS chamber(20 cm×L25 cm)로 MW가 전달되며, cavity내에 석영 bell-jar(15 cm×L 22.5 cm)를 두고, bell-jar 내부에만 진공 상태를 만들어 실제 플라즈마 glow가 발생되도록 하였다. 이때 bell-jar의 sealing은 Viton L-gasket을 이용하였다.

기판을 올려 놓고, 또 가열이 가능한 susceptor로는 흑연을 사용하였으며, susceptor의 가열은 RF 유도가열법을 이용하였다. 기판 온도는 시창을 통해 보이는 기판의 glow를 광학오온계(Minolta TR-630)로 측정하였는데, 플라즈마 glow의 영향을 약간 받았으리라 생각된다.

반응 기체는 MFC(Unit UFC-1020)를 이용하여 공급하였으며, 이때 기판 위쪽에서 반응기체가 공급되는 효과를 얻기 위해 bell-jar와 sample holder 사이에 석영 liner(13 cm×L18 cm)를 설치하고, 기체는 bell-jar와 liner 사이로 주입하였다. 반응기 내의 기체 압력은 Convectron gauge와 Bourdon type의 absolute gauge로 측정하였다.

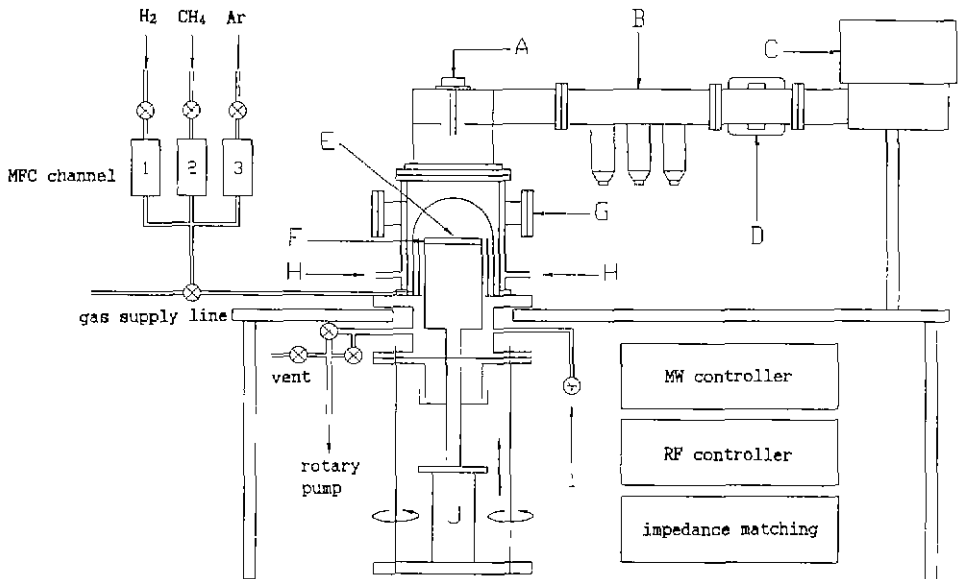


Fig. 1. Schematic diagram of the MW CVD system.

A: symmetric coupler, B: 3-stub tuner, C: magnetron, D: isolator, E: substrate, F: susceptor, G: viewport
H: cooling line, I: vacuum gauge, J: hoist

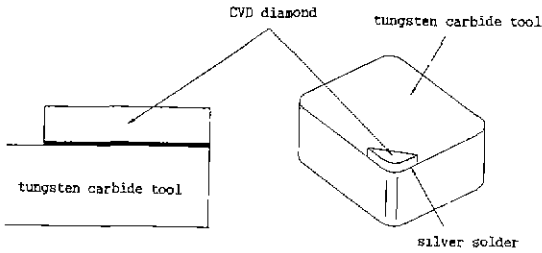


Fig. 2. Schematic drawing of the diamond-brazed tool.

Table 1. Experimental Conditions

parameter	Range
Gas Flow H ₂	100~600 sccm
Ar	0~600 sccm
CH ₄	2~20 sccm
Total Flow Rate	100~1200 sccm
System Pressure	20~300 torr
MW Power	850~1200 W
RF Power	0~1000 W
Sub. Temperature	800~1000 C
Reaction Time	13~60 hrs

CVD에 의한 다이아몬드 합성시 연속적인 필름을 얻기 위해서는 기판의 표면처리가 필수적인데, 본 연구에서는 직육면체의 통 바닥에 양면 tape으로 Si 기판을 붙이고 그 위에 약 30g의 SiC 입자(#24)를 넣은 후 분당 약 2000 회 진동시키는 방법으로 처리하였다¹⁰⁾. 모든 기판은 동일하게 4시간 처리한 후, acetone 용액 내에서 초음파 세척하여 실험에 이용하였다.

실험을 통해 생성된 입자와 필름의 미세 구조 및 결정 상태를 알아보기 위해 SEM, XRD를 이용하였고, 박막의 성분 분석을 위해 ESCA를, 다이아몬드의 형성 및 비다이아몬드 상의 확인을 위해 Raman spectrometer를 이용하였다.

절삭 능력 비교 실험을 위해, 증착된 다이아몬드 필름은 다음 과정을 통해 초경 공구에 brazing 했으며, 그중 과정 (2)의 개략도를 Fig. 2에 보였다.

- (1) HF/HNO₃/H₂O 1:1:1 etchant로 Si 기판을 식각하여 free-standing film 제조
 - (2) RF 유도가열법으로 다이아몬드/Ag solder/초경 공구 brazing
 - (3) 다이아몬드 휠로 grinding하여 인선 가공
- 기타 주요 실험 조건을 Table 1에 보였다.

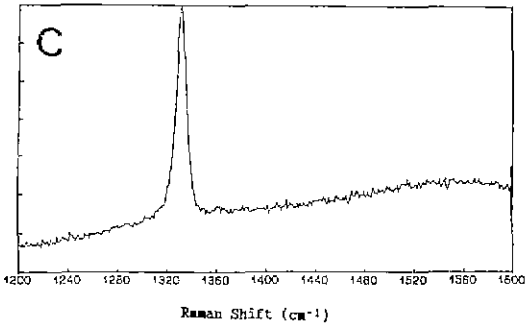
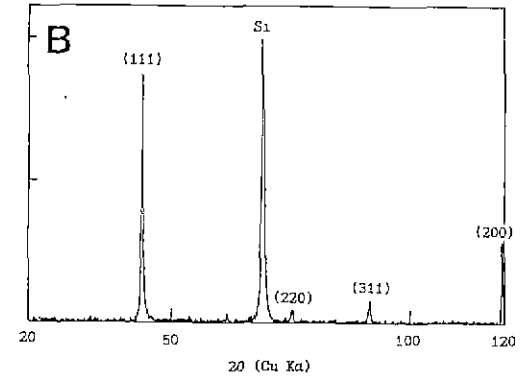


Fig. 3. Typical analysis results of the diamond film. (A) SEM, (B) XRD, (C) Raman

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이아몬드 후막 합성

CVD에 의한 다이아몬드 합성의 최적 조건은, CVD 종류에 무관하게, 매탄 농도 1%, 총유량 100 sccm, 압력 20 Torr, 기판 온도 900°C 정도로 밝혀져 있다¹¹⁾. 본 연구에서 사용한 MWCVD 장비로 MW 출력 1000 W의 조건에서 18 시간 동안 반응시켜 얻은 필름의 SEM, XRD 및 Raman 분석 결과를 Fig. 3에 보였다. SEM 사진을 보면, 전체적으로는 다결정이지만 각각 결정면은 매우 깨끗하게 성장되었으며, 대부분 정사각형의 (100) 면으로

Table 2. MW CVD Parameters of the Diamond Films

Sample Name	Gas Flow (sccm)			Pressure (torr)	MW Power (W)	Rxn Time (hr)	Thickness (μm)	Growth Rate (μm)
	H ₂	Ar	CH ₄					
A	200	—	3	30	1000	20	10	0.5
B	400	200	5	75	850	13	15	1.1
C	400	200	5	75	1000	60	95	1.5
D	400	200	10	75	1000	40	110	2.6
E	600	600	20	150	1000	30	300	10

Table 3. XRD Analysis of the Diamond Films Listed in Table 2

Sample Name	Peak Intensity(cps)			Intensity Ratio
	(111)	(220)	(311)	
A	1501	299	103	100 : 20 : 7
B	1743	315	106	100 : 18 : 6
C	9555	1269	509	100 : 13 : 5
D	2909	20449	441	100 : 703 : 15
E	3481	968	370	100 : 28 : 11
ASTM				100 : 25 : 16

이루어져 있다.

XRD 분석에서 다이아몬드의 (111), (220), (311), (200) 면의 회절 피크를 확인할 수 있었는데, 이를 powder method로 분석한 다이아몬드 각 회절 피크의 강도비(100 : 26 : 16 : 8)¹²⁾와 비교할 때, 이 필름은 (200)과 (311) 방향으로 우선성장하였음을 알 수 있다. Raman scattering

분석 결과, 약 1333 cm⁻¹에서 sp³-탄소에 의한 다이아몬드 특성 피크가 뚜렷하게 나타났으며, 약 1550 cm⁻¹ 부근에서 넓게 나타나는 sp²-탄소에 의한 비다이아몬드 상의 피크는 매우 약하게 관찰되었다. sp²-탄소의 Raman scattering 강도가 sp³-탄소에 비해 약 50배 정도 큰 점¹³⁾을 고려하면 비교적 깨끗한 다이아몬드 필름이 얻어졌음을 알 수 있었다. 또 그림으로 심지는 않았지만 ESCA에 의한 다이아몬드 필름의 표면 분석 결과, 탄소 이외의 성분은 검출되지 않았다.

본 연구에서는 100 μm 이상의 두께를 가지는 필름을 합성하고, 이를 절삭 공구에 응용하기 위해 Table 2에 보인 몇 가지 조건에서 다이아몬드 필름을 합성하였다. 각 경우의 SEM 사진을 Fig. 4에, XRD 분석 결과를 Table 3에 실었다. 각 경우 기판의 온도는 약 900°C로 조절하였다. Fig. 4의 SEM 사진에는 표면 처리된 부분에 증착된 필름(윗 그림)과 표면 처리되지 않은 부분에서 성장한 입자의 모양(아랫 그림)을 각각 보였다. 필름의 증착 속도는 각 시편의 파단면을 SEM으로 분석하여 구하였다.

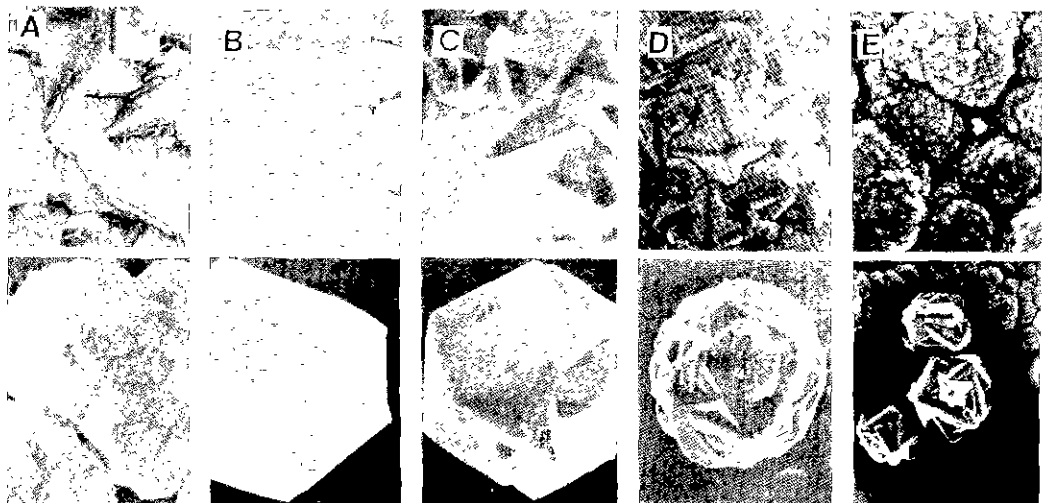


Fig. 4. SEM images of diamonds listed in Table 2.

Up: Films, Bottom: Particles

다.

Fig. 4의 A는 수소 200 sccm, 메탄 3 sccm(1.5%), 압력 30 Torr, MW 출력 1000 W에서 20시간 반응시켜 얻은 결과이다. 각각의 결정면 자체는 깨끗하게 발달되었지만 전체적인 결정 형태는 계단식으로 twinning이 많이 일어났고, 주로 정사각형의 (100) 면이 많이 나타났다. 증착 속도는 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 로 비교적 느린 편이었다.

보다 빠른 증착 속도를 얻기 위해 B~E에서는 메탄-수소 계에 Ar을 추가로 공급하였고, 유량 및 압력을 증가시켰다. Ar은 단원자이므로 수소, 메탄 등의 다원자 분자에 비해 에너지 흡수 mode가 단순하여, 플라즈마 에너지를 보다 효율적으로 전달시킬 수 있는, 플라즈마 실험에서 널리 쓰이는 collision partner이다. 또 A의 30 Torr에 비해 압력을 75, 150 Torr 등으로 크게 증가시켰는데, 동일한 플라즈마 조건에서 압력이 증가하면 보다 좁은 영역으로 플라즈마 에너지가 집중되므로 glow ball의 크기는 작아지지만, 플라즈마 밀도는 오히려 증가하게 된다.

Fig. 4의 B는 twinning이 거의 없는, 깨끗한 다이아몬드 결정으로 성장하였다. 주로 삼각형의 (111) 면이 많이 보이는 다결정으로 깨끗하게 증착되었고, 개개 입자도 cubo-octahedron, decahedral-Wulff-Polyhedron, icosahedron 등 전형적인 다이아몬드 입자의 형태를 뚜렷이 보여 주었다. 그림에는 그 중 decahedral-Wulff-Polyhedron을 보였는데 정사각형의 (100) 면은 매끄럽게 발달된 반면, 삼각형의 (111) 면은 안이 움푹 파인 형태로 성장되어, 완벽한 다이아몬드 결정형에서는 약간 벗어나 있다. 이 경우 MW 출력은 A에 비해 낮았지만 증착 속도는 약 1.1 $\mu\text{m/hr}$ 정도로서 약 2 배로 증가하였는데, 이는 압력이 증가해 플라즈마 glow가 기관 부분으로 더욱 집중되었고, 또한 추가로 공급된 Ar이 플라즈마 collision partner 역할을 하여 플라즈마 밀도를 증가시켰기 때문으로 생각된다.

Fig. 4의 C는 B와 동일한 실험 조건에서 MW 출력을 1000 W로 증가시킨 경우인데, 출력을 증가시킴에 따라 기관 온도가 높기 올라가는 점을 피하기 위해, 기관의 위치를 변화시켜 플라즈마 glow ball과의 거리를 약간 멀게 하였다. 플라즈마 CVD의 경우, 이와 같이 압력, 출력 등의 변수와 기관 온도를 독립적으로 변화시킬 수 없는 점이 문제라 하겠다. 그 결과 (111) 면과 (100) 면이 섞이고 B에 비해서는 twinning이 많이 일어난 결정으로 성장하였다. 결정면의 발달은 조금 나빠졌지만 증착 속도는 1.5 $\mu\text{m/hr}$ 로서 B에 비해 약 50%의 증가를 보였다. 입자에서도 twinning이 많이 일어났으며 2개의 cubo-

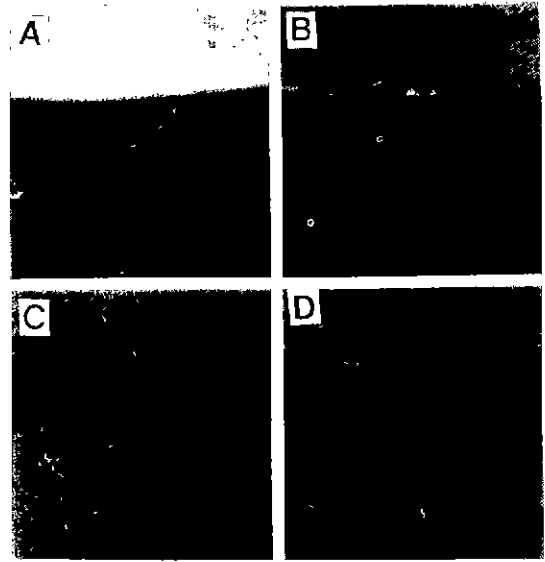


Fig. 5. SEM images of the cutting tool.

- (A) WC tool before cutting the Al alloy rod
- (B) WC tool after cutting the Al alloy rod
- (C) Diamond-brazed tool before cutting the Al alloy rod
- (D) Diamond-brazed tool after cutting the Al alloy rod

tahedron이 서로 관통하고 있음을 쉽게 알아볼 수 있다.

Fig. 4의 D는 C에 비해 메탄의 양을 2 배로 하였기 때문에 증착 속도는 2.6 $\mu\text{m/hr}$ 로 큰 증가를 보였지만 결정면은 현저히 나빠졌다. 필름의 경우 결정면이 애매하게 증착되었고, 입자에서도 twinning이 심하게 일어나 부분적인 결정면은 보이지만 전체적으로는 구형에 가까운 형태로 변하고 있다. 이 시편은 XRD 분석에서도 가장 현저한 차이를 보여, (220) 면의 회절 강도가 (111) 면의 7배나 될 정도로 대단히 강한 (220) 우선 성장 방향을 나타냈다.

Fig. 4의 E는 총유량, 메탄 농도 및 압력을 크게 증가시킨 경우로서 증착속도는 10 $\mu\text{m/hr}$ 로 상당히 큰 값을 보였지만 결정면은 완전히 사라졌으며, 오히려 soot에 가까운 형상을 보이고 있다. 그러나 표면처리 경계 부분과 입자에서는 어느 정도 결정면이 발달되기도 했으며, XRD 회절 분석에서도 상당량의 회절 강도를 보여 부분적으로 다이아몬드상이 형성되었음을 알 수 있다.

3.2. 절삭 공구와의 brazing 및 절삭 능력 시험

앞에서 제조한 여러 다이아몬드 필름 중, 약 100 μm 의

Table 4. Cutting Conditions

Material	Al Alloy	Si single crystal
Speed	900 m/min	150 m/min
Feed	0.097 mm/rev	0.097 mm/rev
Depth	0.1 mm	0.2 mm

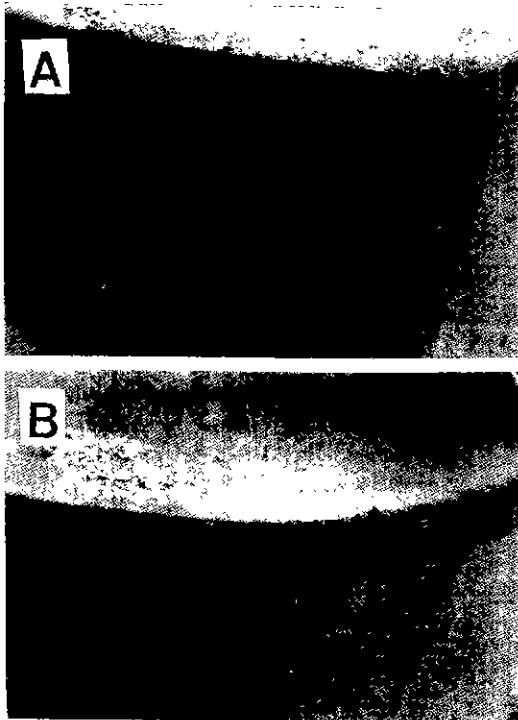


Fig. 6. SEM images of the tool after cutting single crystal Si rod.
(A) WC tool, (B) Diamond-brazed tool

두께를 가지고 결정성이 양호한 Fig 4의 C 시편을 절삭 공구에 brazing시켰다. 시중에서 판매하는 초경 공구(한국야금 ST10P SPGN 120304, WC-10% Co)와, 그 위에 C 시편의 다이아몬드 필름을 brazing 한 공구의 SEM 사진을 Fig. 5의 (A)와 (C)에 각각 보였다. (A)는 시편되는 초경 공구 그데로이고, (C)는 brazing 후 인선 가공한 공구이다. 한 가지 부기할 사항은, 인선 가공을 일반 초경용 다이아몬드 휠을 이용해 수작업으로 수행하였기 때문에 다이아몬드 날이 완전히 매끄럽게 인선 가공되지 않았는데, 이는 인선 자동 정밀 기계와 다이아몬드 가공용의 미세한 다이아몬드 휠을 이용한다면 훨씬 개선되리라 여겨진다.

이 두 가지 공구의 절삭 성능을 비교하기 위해 Al 합금

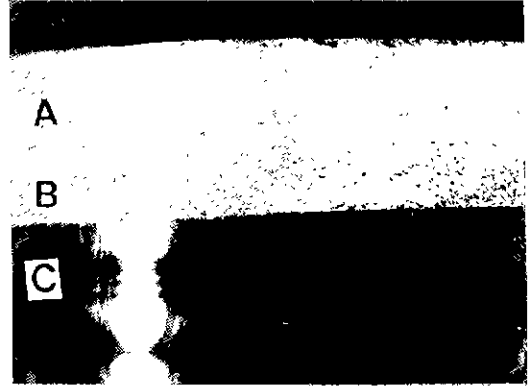


Fig. 7. Photograph of the cutted Si rod.
(A) Cutted region by the diamond-brazed tool
(B) Cutted region by the WC tool
(C) Uncutted region

및 단결정 Si 봉에 대한 연삭 시험을 해 보았다. 이때 연삭 조건은 Table 4와 같다. Al 합금봉을 동일 조건으로 연삭한 후의 SEM 사진을 Fig. 5의 (B)와 (D)에 각각 보였다. 연삭 과정에서 일부의 Al이 공구의 날 부위에 엉겨 붙어 있지만, 공구 날 전체의 형태는 연삭 공정 전의 형태(A와 C)와 전혀 차이가 없었다. 또한 연삭된 Al 봉의 표면 조도도 거의 비슷한 정도였다.

다이아몬드 공구의 우수성은 단결정 Si 봉($\phi 4\text{-}1/8$ in)의 연삭 시험에서 확인할 수 있었다.(연삭 조건 : Table 4) 연삭 공정 후의 Si 봉의 SEM 사진을 Fig. 6에, 각 공구의 사진을 Fig. 7에 보였다. Fig. 6은 Si 봉의 동일 부위를 일반 초경 공구, 다이아몬드 공구의 순으로 연삭한 후의 사진이다 그림 중 위쪽은 다이아몬드 공구에 의해, 중간은 일반 초경 공구에 의해 연삭된 결과이다. 그림에서 보듯이 Si 봉이 깎인 부분은 두 층으로 나뉘어져 그 조도가 서로 다르며, 다이아몬드 공구에 의해 연삭된 부분이 훨씬 곱게 연삭되었음을 알 수 있다. 실제 가공 과정에서의 연삭 소리도 서로 달랐는데, 일반 초경 공구는 처음 약 10초 정도는 Si 봉을 연삭하였지만 그 이후에는 연삭이라기보다는 서로 심하게 마찰되는 듯한 소리가 났지만, 다이아몬드 공구의 경우에는 전 공정 동안 동일한 연삭 소리가 났다.

연삭 시험 후의 각 공구의 SEM 사진(Fig. 7)은 위의 과정을 명확히 설명해 준다. 일반 초경 공구의 경우 공구날이 완전히 사라지고 오히려 공구가 연삭당한 형태로 변화하였으며, 그로 인해 마찰 소리가 났으리라 여겨진다. 이에 비해 다이아몬드 공구의 경우에는 연삭공정 후에도

brazing된 다이아몬드 날이 거의 변형되지 않은, 아주 우수한 결과를 보였다.

이상의 결과로부터, Al 붕과 같이 경도가 낮은 재료를 가공하는 경우에는 일반 초경 공구와 diamond-brazed 공구가 별 성능 차이를 보이지 않지만, Si 단결정 붕 등의 고경도 재료를 가공하는 경우에는 현저히 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다.

4. 전망 및 결론

다이아몬드 박막 기술은 다이아몬드가 가지는 복합적인 장점 때문에 조만간 상업화되리라는 전망이다. 그 중에서도 절삭 공구에의 응용은 그 제약 조건이 비교적 까다롭지 않아 가장 접근이 용이한 분야이다.

CH₄-H₂-Ar 혼합 기체로부터 MWCVD에 의해 Si 기판 위에 다이아몬드 필름을 합성하고, 이를 brazing 법으로 초경 공구에 접착시킨 후 실제 절삭 능력을 비교해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MWCVD 운용 조건에 따라 0.5~10 μm/hr의 증착 속도를 보였으며, 100~300 μm 두께의 다이아몬드 필름을 얻을 수 있었다.
2. Ar를 첨가하면 그렇지 않은 경우보다 증착속도와 결정성이 향상되었다.
3. 절삭 능력 시험 결과, Al 붕과 같이 경도가 낮은 재료를 가공하는 경우에는 일반 초경 공구와 diamond-brazed 공구가 비슷한 성능을 보였지만, Si 단결정 붕과 같은 고경도 재료를 가공하는 경우에는 diamond-brazed

공구가 현저히 우수한 성능을 보였다.

4. 다이아몬드 필름을 초경 공구에 brazing하는 공정과 brazing된 공구를 인선 가공하는 공정을 최적화하고 나면, 기존의 초경 공구에 비해 현저히 우수한 성능의 공구로 쓰이리라 기대된다.

REFERENCES

1. B.V. Deryagin and D.B. Fedoseev, *Sci Am.*, **233**, 102 (1975).
2. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982).
3. Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519 (1986).
4. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Koshino, *ibid.*, **27**, 437 (1988).
5. Tanabae, European Patent, 0 327 051 (1989)
6. J. Oakes, X.X. Pan, R. Haubner and B. Lux, *Surf. Coat Technol.*, **47**, 600 (1991).
7. M. Murakawa, S. Takeuchi, H. Miyazawa and Y. Hirose, *ibid.*, **36**, 303 (1988).
8. K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki and S. Takatsu, *ibid.*, **47**, 646 (1991).
9. M. Murakawa and S. Takeuchi, *ibid.*, **47**, 572 (1991).
10. 서문규, 강동균, 이지화, 한국요업학회지, **26**, 550 (1989).
11. P.K. Bachman and R. Messier, *Chem. Eng. News*, May **24** (1989).
12. ASTM 6-675.
13. K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).