Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 14, No. 1 (2004) 6-11

The formation of diamond films on high speed steel with a titanium interlayer by electron-assisted CVD process

Youn Jin Jung, Gun Young Lee, Ho Jin Lee and Jean Il Choe†

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received October 7, 2003)
(Accepted October 21, 2003)

Abstract The characteristics of interface layer and the effect of bias voltages on the nucleation density and hetroepitaxial growth of diamond films were studied in the hot filament CVD diamond process. Diamond films were deposited on a high speed steel (SKH-51) substrate by bias-assisted hot filament CVD technique with a titanium interlayer. The bias applied for enhancing the emission of electrons from the filament increased the nucleation density and achieving heteroepitaxial growth of CVD diamond. Diamond films obtained at a gas pressure of 20 torr; a bias voltage of 200 V and a substrate temperature of 700°C. Titanium was a suitable element as an interlayer for the diamond deposition on steel because it has high diffusivity of Fe and C as a carbide forming element.

Key words Bias voltage, Nucleation density, Diamond films, EACVD, Titanium interlayer, Diffusivity

화학증착법에 의한 티타늄 피복된 고속도강에의 다이아몬드 박막 형성

정연진, 이건영, 이호진, 최진일†

단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

(2003년 10월 7일 접수)
(2003년 10월 21일 심사완료)

요 약 Bias 인가된 hot filament CVD 방법을 이용해 티타늄을 RF sputtering 법으로 고속도강에 피복하여 중간 층으로 한 후 다이아몬드 박막을 피복할 때 bias 전압의 영향과 계면 층의 특성을 조사하였다. 다이아몬드 증착 시 bias가 인가될 경우 필라멘트에서 전자 방출이 촉진되어 다이아몬드 핵생성과 성장을 촉진시켰으며 본 실험에서의 최적 증착 조건은 증착 압력 20 torr, bias 인가전압 200 V, 기판온도 700°C로 나타났다. 강에의 다이아몬드 박막 형성 시 중간 층으로서의 티타늄은 Fe 및 C에 대한 확산도가 높고 탄화물 형성 원소이므로 다이아몬드 핵생성 및 성장에 적합한 원소로 나타났다.

1. 서 론

다이아몬드는 열적으로 안정할 뿐만 아니라 굴절률이 크고 넓은 영역에 걸쳐 투광성이 좋은 광학적 특성과 열전도도가 좋고, 절연성이면서 유전율이 적은 전기적 특성 및 고 경도의 내마모성을 갖는 기계적 특성이 우수하여[1] 내 마모 절삭 공구, 원자로 등에서의 전자소자 및 전자광학적 소자 등에 응용될 수 있다[2]. 그런데 고온 고압법으로 합성한 다이아몬드는 그 형태가 입자상태로 합성되므로 기계 및 전자적 사용 용도에 제한이 있으므로 기상으로부터 다이아몬드를 박막 또는 입자 상태로 얻는 것이 각광을 받고 있으며[3] 사용되고 있는 합성기술로는 탄화수소를 포함하는 혼합가스의 분해 방법에 따른 열 분해법, 열 필라멘트법, 전자 충격법, 연소법 및 플라즈마법 등이 적용되고 있다[4]. 이 중 열 CVD법은 일정 전압에 따른 반응온도가 불안정해지고 증착 속도가 느리다는 문제가 있으나 증착 변수를 독립적으로 변화시킬 수 있고 다이아몬드의 균일성과 넓은 증착 면적을 얻을 수 있는 특징이 있다[5].

현재 내 마모 공구류는 주로 철계 금속이 사용되고 있는데 이들에 다이아몬드 박막 피복 시 성능 향상이 기대되나 강과 다이아몬드 박막 사이의 큰 열팽창계수 차이에 기인한 잔류응력과 활성화된 탄소와 강의 확산은 다이아몬드 결정의 성장 시 잠복기를 길게 함으로써 강에의 다이아몬드 박막 형성이 제한되어 왔으나[6] 본 연구에서는 hot filament CVD법으로 강에 다이아몬드 박막

†Corresponding author
Tel: +82-41-550-3535
Fax: +82-41-550-3530
E-mail: jichoe@dku.edu

형성 시 핵생성 밀도를 높이기 위하여 기판에 bias를 인가하였고 탄소의 내부확산을 방지하고 막과 기판의 밀착성을 높일 뿐만 아니라 우수한 결정성을 가진 다이아몬드 박막을 얻기 위해 탄화물 형성 원소인 티타늄을 interlayer로 사용하여 CVD 다이아몬드 박막 형성 시 bias 인가 효과, 기판온도 및 계면 분석을 통한 중간 층으로서의 Ti의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 열 필라멘트 CVD 장치의 계략도를 나타낸 것이 Fig. 1인데 전압 인가에 의한 핵생성 촉진 효과를 관찰하기 위해 필라멘트에는 음의 전압, 기판에는 양의 전압을 인가 하였으며 증착 시 기판의 온도는 500~700°C로 변화시켰고 사용한 가스의 총유량을 100 sccm으로 하였다. 기판은 Table 1과 같은 조성의 SKH-51강을 10×5×1 mm로 하여 polishing 후 DC magnetron sputtering법으로 Ti을 두께 2 μm로 증착 시킨 후 1~5 μm의 다이아몬드 분말을 ethyl alcohol에서 초음파 진동처리에 의해 30분간 표면처리 후 아세톤으로 초음파 세척하였다.

증착 시 사용된 가스는 1% CH_4-99%H_2 가스였으며 반응기 내의 압력은 20 torr, filament 온도는 IR thermometer (Comark KM2000)로 측정하여 2000°C 이상으로 유지하였다. Bias 전압의 영향을 조사하기 위해 100~300 V의 양의 전압을 기판에 인가한 후 주사전자현미경(SEM, Joel Co.)을 이용하여 핵생성 밀도를 관찰하였으며 결정성을 조사하기 위해 Raman spectroscope (Bruker Co, OPUS)를 이용하였다. 또 깊이에 따른 조성의 분포와 막 두께를 측정하기 위해 Auger Electron Spectroscope(AES, Perkin-Elmer Co., Model 660)를 이용하여 depth profile을 측정하였다.

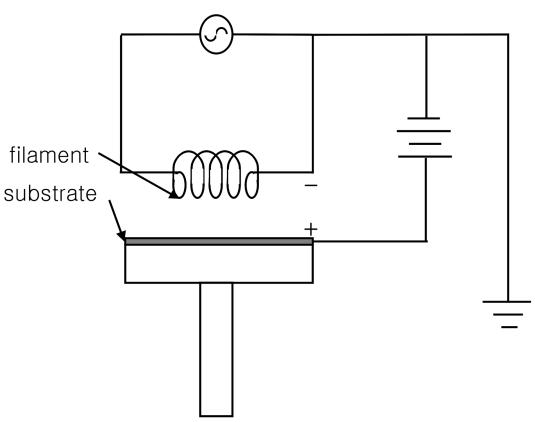


Fig. 1. Schematic diagram of the Electron assisted Hot Filament CVD system.

Table 1
The composition of SKH-51

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V
0.8	0.4	0.4	0.03	0.03	4.1	5.1	5.5	1.6

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Interlayer로써 Ti의 영향

Ti은 Fe 및 C에 대한 용해도가 매우 큰 원소인데 C 용해도가 높은 경우 다이아몬드 증착 시 핵생성을 어렵게 하나[7] Ti의 경우 증착 시 쉽게 titanium carbide를 형성하여 생성된 TiC와 다이아몬드 핵은 낮은 증착 온도에서 빠른 속도로 형성되어 탄소확산이 감소 하므로[8] 강에의 다이아몬드 증착 시 Ti이 우수한 interlayer 역할을 할 것으로 고려된다. 또한, 접착력은 강과 interlayer 사이의 상호확산이 필요한데 탄화물에서의 확산식은 다음과 같이 알려져 있다[9].

$$C(x,t) = \frac{A}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}}\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

c(x, t) : 확산깊이 x와 시간 t에서의 확산농도
A : 상수
D : 확산 계수

이 식을 이용하여 주요 금속에 대한 확산도를 구하면 Ti > Ag > Au > Cu > W > Ta > Cr 순으로 Ti은 Fe에 대해 매우 큰 확산도를 갖고 있으므로 우수한 접착력을 갖고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 증착 온도 700°C, bias 인가 200 V, 증착 시간 1 hr로 하여 고속도강에 Ti을 interlayer로 한 다이아

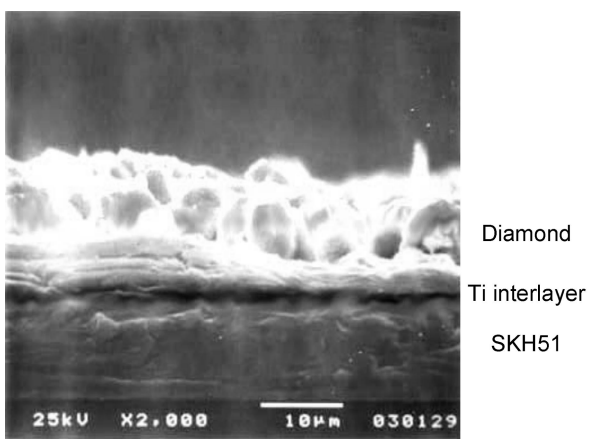


Fig. 2. Cross-section of diamond films with Ti interlayer.

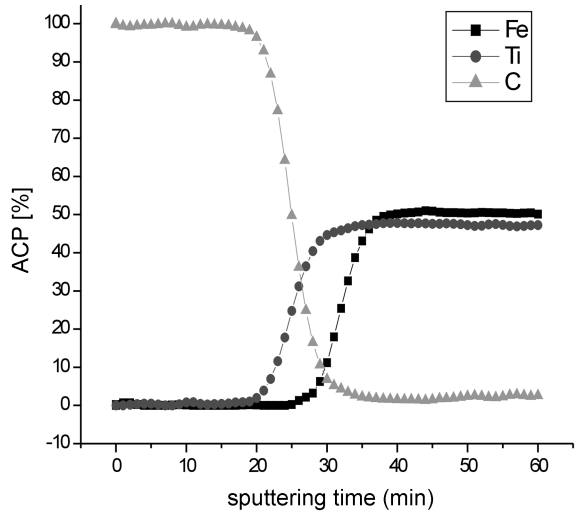


Fig. 3. The AES depth profile spectrum of diamond film grown on Ti interlayer.

몬드 박막의 전단 조직을 SEM으로 나타낸 것인데 약 6 μm의 다이아몬드 박막을 얻을 수 있었다.

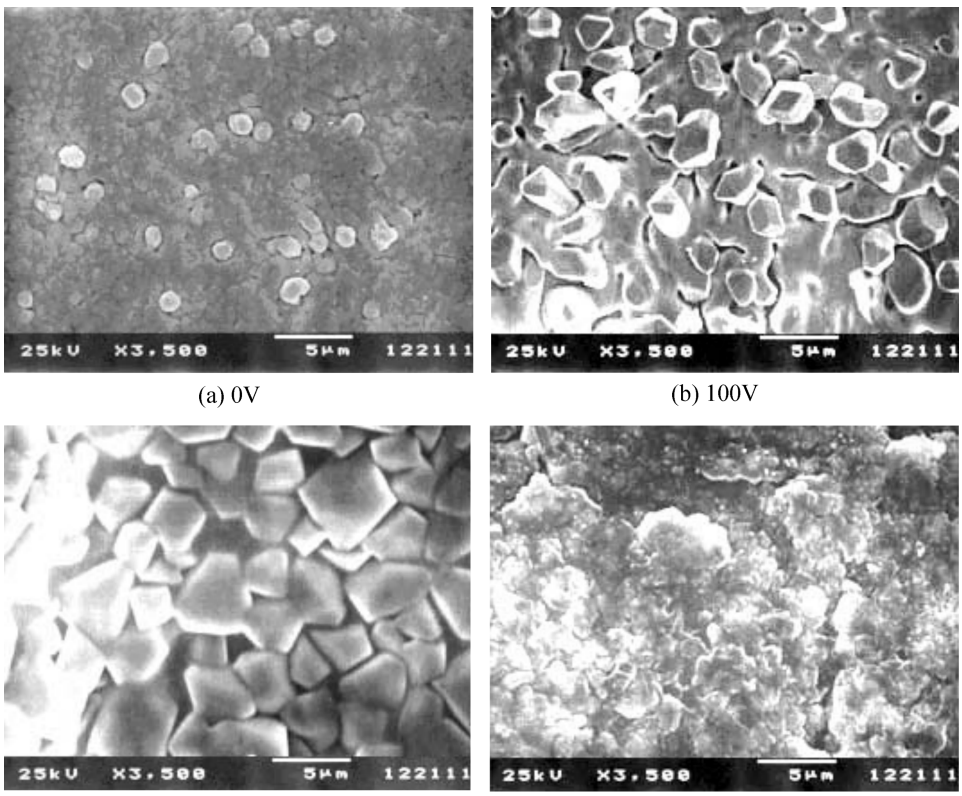
Fig. 3은 Fe, Ti 및 다이아몬드의 각 계면 분석을 위해 Auger electron spectroscope로 depth profile한 것인데 그림에서 나타난 바와 같이 sputtering time이 약 30분부터 탄소는 거의 검출되지 않고 20분과 30분 사이에서는 탄소와 Ti층이 만나는 것으로 보아 탄소가 Ti에 확산된 것을 알 수 있다.

또 35분부터는 Ti과 Fe 함량이 거의 유사한 것으로 보아 상당한 량의 Ti이 Fe에 확산되어 있음을 알 수 있다. 따라서 Ti은 C와 Fe에 대한 확산도가 높다는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2. Bias 인가의 영향

다이아몬드 박막 증착 시 핵생성 및 성장을 촉진시키기 위하여 filament에 음의 전압을, 기판에 양의 전압을 인가하면 filament의 탄화가 방지될 뿐만 아니라[10] 음이온적인 경향을 띠게 된 열 분해된 다이아몬드 라디칼들은 양의 전압이 가해진 기판 쪽으로 끌리게 되고 또 filament에서 발생한 열전자들이 기판 위의 메탄가스 분해를 가속시켜 탄화수소 라디칼의 농도를 증가 시켜 다이아몬드 핵생성과 성장을 촉진시킬 것으로 기대된다[11].

Fig. 4는 다이아몬드 박막 형성을 위한 전압의 영향을 조사하기 위하여 기판온도 700°C, 압력 20 torr, 증착 시간 5 hr로 일정하게 한 후 전압을 0~300 V로 변화시킨 표면조직을 나타낸 것인데 전압을 인가하지 않은 시편에서는 다이아몬드가 생성되지 않았고 100 V에서는 핵생성



(a) 0V (b) 100V

(c) 200V (d) 300V

Fig. 4. Surface morphology of diamond thin films as a function of bias voltage.

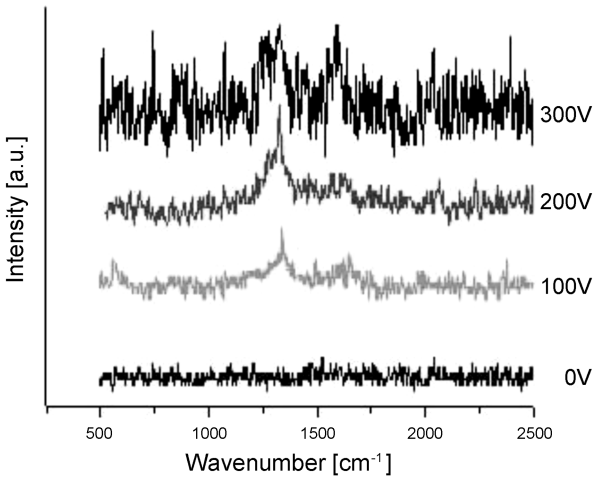


Fig. 5. Raman spectra of diamond thin films as a function of bias voltage.

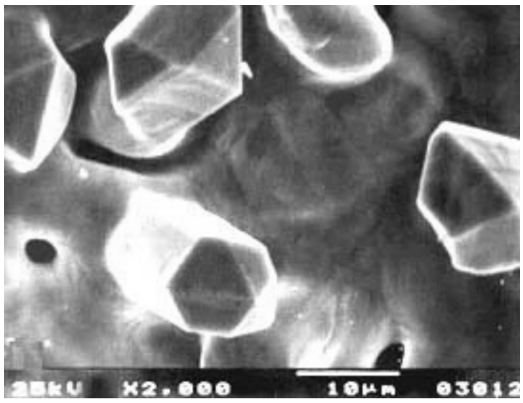
밀도가 낮아 완전한 박막이 이루어지지 않았으나 200 V 이상에서는 완전한 박막을 보이고 있다.

300 V에서는 chamber 내에 글로우 방전이 이루어 졌으나 bias를 가해주는 filament 전극과 기판의 간격이 작아 기판 아래에서 전장이 형성되고 표면 형상도 200 V에 비해 비 다이아몬드 형상으로 나타났다. 더욱 350 V 이상에서는 arc가 발생한 것으로 보아 bias인가 시 chamber의 직경, substrate의 크기 및 filament와 기판의 거리에 따른 최적 전압이 존재한다는 것을 알 수 있으며 본 실험 장치 하에서는 전압 200 V에서 100 mA의 전류가 흐르는 것이 측정되었다. 또 bias에 따라 수십 μA에서 수백 mA의 전류가 측정되는 것으로 보아 EAHFCVD (electron assisted hot filament CVD)공정에서는 열 필라멘트에 의해 수많은 전하가 존재하여 핵생성 및 성장에 관여한다는 것을 알 수 있었다.

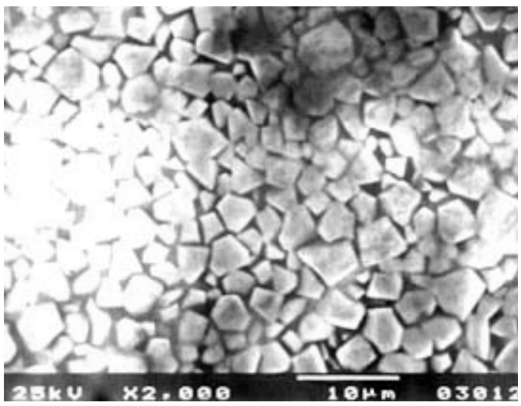
Fig. 5는 전압 변화 따른 Raman spectrum을 나타낸 것인데 bias를 인가하지 않은 경우 전혀 다이아몬드 결정 peak를 보이지 않으나 100 V와 200 V에서는 비교적 우수한 다이아몬드 결정성이 나타났으며 300 V에서는 비정질상의 탄소 peak가 비교적 높은 강도로 나타난 것으로 보아 본 실험 장치 하에서는 최적 전압이 200 V 인가 라는 표면 형상의 결과와 잘 일치하고 있다.

즉 Edward 등이[12] 언급한 CH_4 농도가 증가하면 결정립 크기가 감소하고 성장 속도가 증가한다는 것과 같은 이유로 200 V 범위까지는 bias 인가 증가에 따라 활성 탄화수소 이온의 증가로 인한 단위 체적당 이온 농도 증가로 인하여 다이아몬드 핵생성과 성장이 촉진된 것으로 고려된다.

Fig. 6은 100 V로 인가한 낮은 핵형성 밀도를 갖는 다이아몬드 표면형상과 200 V로 인가한 높은 핵형성 밀도를 갖는 표면형상을 비교하기 위하여 700°C에서 10시간 증착 처리한 표면 조직인데 낮은 핵생성 밀도를 갖는 다이아몬드 결정은 장시간 처리하여도 전체 박막 형성은 불가능하였으나 생성된 핵은 10 μm 이상의 큰 결정으로 성장하였다. 한편 고밀도 핵생성을 갖는 다이아몬드의 경우 연속적인 형태의 박막으로 나타났다.



(a) Low nucleation density



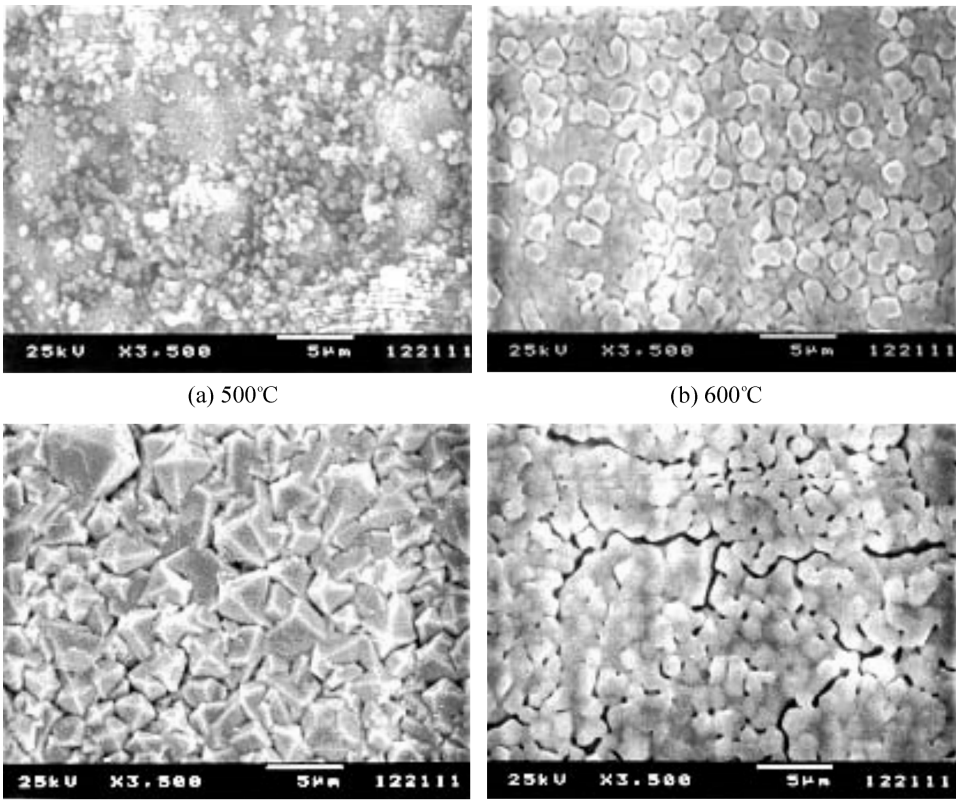
(b) High nucleation density

Fig. 6. Surface morphology of diamond thin films grown with low and high nucleation density.

3.3. 증착 온도의 영향

증착 다이아몬드 표면 형상과 결정성은 증착방법, substrate 원소, 온도 및 압력에 의존[13]하므로 본 실험에서는 압력을 20 torr로 하고 filament에 200 V의 음의 전압을 인가하고 기판온도를 500~800°C로 변화시켜 온도에 따른 표면형상을 조사한 것이 Fig. 7이다.

사진에서 나타난 바와 같이 증착 온도 500°C에서는 다이아몬드 결정이 보이지 않고 700°C의 경우에만 비교적 치밀한 다이아몬드 박막의 형성을 보이고 있다. 이것을 확인하기 위해 Raman spectrum조사를 한 것이 Fig.



(a) 500℃ (b) 600℃

(c) 700℃ (d) 800℃

Fig. 7. Surface morphology of diamond thin films as a function of substrate temperatures.

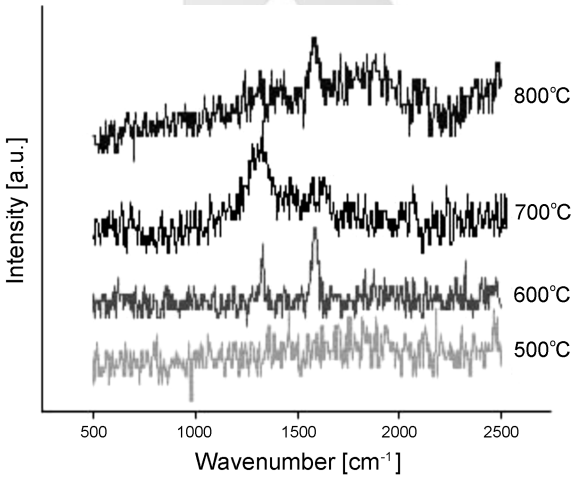


Fig. 8. Raman spectra of diamond thin films as a function of substrate temperatures.

8인데 500°C에서는 다이아몬드 결정성을 나타내는 어떤 peak도 관찰되지 않았으며 600°C와 800°C에서는 측면 및 비정질성 탄소의 약한 peak가 관찰되나 700°C에서는 전형적인 다이아몬드 peak인 1332 cm^{-1} 부근에서 (111)면의 최대 peak가 관찰되는 것으로 보아 증착 온도는 700°C 부근에서 (111)면으로 발달된 octahedron 구조의 다이아몬드 박막을 형성한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

고속도강에 DC sputtering 방법으로 titanium을 피복하여 중간층으로 한 후 EAHFCVD법으로 다이아몬드 증착 시 bias 효과 및 증착 온도의 영향과 계면층을 조사하였다.

본 실험 조건 하에서는 증착 압력 20~40 torr, bias 인가 전압 200 V, 기판온도 700°C 부근에서 (111)면이 발달한 octahedron 구조의 다이아몬드 박막이 얻어졌으며 이 범위를 벗어날 경우 비정질상의 탄소가 나타났다.

강에 다이아몬드 박막 형성 시 중간층으로서의 titanium은 탄화물 형성 원소 일 뿐만 아니라 C 및 Fe에 대한 확산도가 높아 다이아몬드 핵생성 및 성장에 적합한 원소로 나타났다. Filament에 음의 전압을 인가하고 기판에 양의 전압을 인가하는 EACVD법에서 200 V까지는 기전력 증가에 따라 결정립 크기는 미세하나 막 성장은 빠르게 진행하였다. 이것을 filament에서 발생한 열전자들이 기판 위의 메탄가스분해를 가속시켜 탄화수소 라디칼의 농도를 증가시켜 단위체적당 이온농도가 증가된 것으로 고려된다. 그러나 300 V에서는 비정질의 탄소가 나타났고 350 V에서는 arc가 발생한 것으로 보아 chamber의 직경, substrate 크기 및 filament와 기판의 거리에 따른 최적 전압이 존재하며 본 실험에서의 최적 전압은

200 V로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 kotef의 설비 지원비에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] K.E. Spear, “Diamond-ceramic coating of the future”, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 171.
[2] W. Kalss, R. Haubner and B. Lux, “Diamond deposition of noble metals”, Diamond Relat. Mater. 6 (1997) 240.
[3] Y. Mori, H. Kawarada and A. Hiraki, “Properties of metal/diamond interface and effects of oxygen adsorbed on to diamond surface”, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1916.
[4] J.I. Choe, “Synthesis of diamond thin films by hot-filament CVD”, J. Korean Association of Crystal Growth 8(2) (1998) 227.
[5] A. Sawabe and T. Inuzuka, “Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. 46[2] (1985) 146.
[6] P.W. May, “Diamond thin films: a 21st-century material”, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2000) 486.
[7] M. Asmann, J. Heberleim and E. Pfender, “A review of diamond CVD utilizing halogenated precursors”, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 91.
[8] M.G. Jubber and D.K. Milne, “Microwave plasma CVD of high quality heteroepitaxial diamond films”, Physica Status Solid 154 (1996) 185.
[9] K.S. Lim, M.Y. Wey and N.M. Hwang, “Effect of bias voltage in the hot filament diamond CVD process”, Korean J. of Materials Research 5[4] (1995) 451.
[10] Q.H. Fan, A Fernandes and J. Graio, “Diamond coating on steel with a titanium interlayer”, Diamond Relat. Mater. 7 (1998) 603.
[11] K. Janishowsky, W. Evert and E. Kohn, “Bias enhanced nucleation of diamond on silicon(100) in HFCVD system”, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 336.
[12] Edward N. Farabaugh and Albert Feldman, “Effects of different CH_4-H_2 gas compositions on the morphology and growth of diamond grown by hot filament CVD”, Mat. Res. Proc. 162 (1990) 127.
[13] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjahuin, “Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces”, J. Cryst. Growth 52 (1981) 219.