

열확산에 의한 다이아몬드 박막의 표면연마에 관한 연구

배문기* · 김태규**†

*부산대학교 나노융합기술학과, **부산대학교 나노메카트로닉스공학과

A Study on the Surface Polishing of Diamond Thin Films by Thermal Diffusion

Mun Ki Bae*, Tae Gyu Kim**†

*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

Abstract The crystal grains of polycrystalline diamond vary depending on deposition conditions and growth thickness. The diamond thin film deposited by the CVD method has a very rough growth surface. On average, the surface roughness of a diamond thin film deposited by CVD is in the range of 1-100 μm . However, the high surface roughness of diamond is unsuitable for application in industrial applications, so the surface roughness must be lowered. As the surface roughness decreases, the scattering of incident light is reduced, the heat conduction is improved, the mechanical surface friction coefficient can be lowered, and the transmittance can also be improved. In addition, diamond-coated cutting tools have the advantage of enabling ultra-precise machining. In this study, the surface roughness of diamond was improved by thermal diffusion reaction between diamond carbon atoms and ferrous metals at high temperature for diamond thin films deposited by MPCVD.

(Received March 4, 2021; Revised March 15, 2021; Accepted March 19, 2021)

Key words : Thermal Diffusion, Surface Polishing, Poly crystal diamond, Microwave plasma CVD

1. 서 론

다이아몬드는 기계적, 광학적 물성이 우수하고 화학적 안정성 특성으로 인해 산업분야에 널리 응용되는 재료이다. 일반적으로 다이아몬드가 산업분야에 사용되기 위해서는 높은 결정성과 200~2000 μm 두께의 박막이나 분말 형태로 사용되어진다. 분말상의 다이아몬드는 절삭공구나 연삭 및 연마공구로 많이 사용되는 전통적 재료이다. 2010년에 전 세계적으로 사용된 산업용 다이아몬드의 소비량은 약 4억5천만 캐럿(carat)이었으며, 그 중 약 98%가 합성다이아몬드(Synthetic diamond)이다. 합성다이아몬드는 고온 고압법(High temperature and high pressure; HTHP)과 화학기상 증착(Chemical vapor deposition; CVD)법에 의하여 생산되어진다[1, 2]. 합성다이아몬드는 결정형태에 따라 단결정 다이아몬드와 다결정 다이아몬드로 구분된다. 또한, 다결정 다이아몬드는 합성공

정 변수에 따라 결정입자의 크기를 조절할 수 있는데, 마이크로(Micro), 나노(Nano) 및 초미세 나노(Ultra nano) 다이아몬드로 분류된다. 다결정 다이아몬드의 결정크기는 증착조건 및 성장 두께에 따라 달라진다. 성장한 CVD 다이아몬드 박막은 매우 거친 성장 표면을 가지며 박막두께의 증가에 따라 표면조도가 증가한다. 평균적으로 CVD에 의하여 증착되는 다이아몬드 박막의 표면조도는 Ra가 1-100 μm 크기 범위이다. 그러나 성장한 다결정 다이아몬드 박막의 높은 표면조도는 산업적 응용분야에 적용하기에는 부적절 하므로 표면조도를 낮추어야 한다. 표면조도가 낮아질수록 입사광의 산란을 줄이고 열전도가 좋아지며 기계적 표면 마찰계수를 낮게 할 수 있고 투과율 또한 향상 시킬 수 있다.

최근의 산업분야에서는 초미세 정밀가공 기술이 한층 요구되고 있으며, 다이아몬드 입자크기를 최소화하는 나노다이아몬드 합성기술이 주목받고 있다. 한

†Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

편으로는 증착된 다이아몬드의 표면을 정밀 연마하는 기술에 큰 관심을 가지고 있다. 다이아몬드는 가장 단단하고 화학적으로도 안정한 물질이기 때문에 연마 기술이 대단히 어렵다. Yamamura 등은 차세대 전력 반도체 소자분야로 SiC, GaN 및 다이아몬드가 유망하다고 밝혔다[3]. 따라서 고경도의 다이아몬드나 SiC 등의 표면을 정밀연마 할 수 있는 기술정립이 시급하다. 다이아몬드의 표면조도를 향상시키기 위한 정밀연마 기술은 다양한 방법으로 시도되고 있다. 다결정 다이아몬드의 연마방법은 기계적, 화학적 습식, 산화, 플라즈마 에칭, 이온빔 에칭, 레이저 연마법 등이 있다[4-8]. 화학적 기계연마(Chemical Mechanical Polishing; CMP)는 산화물이나 금속분말을 사용하거나 SiC 또는 다이아몬드 분말을 사용하여 다이아몬드 표면을 기계적으로 연마하는 방법이다. 열화학 연마 방법에는 알루미늄 파우더나 KNO₃ 파우더를 사용하거나 수소가스 분위기에서 848°C의 고온에서 니켈평판과의 마찰접촉을 통해서 다이아몬드를 연마하는 방법이 있다.

전통적으로 사용하는 다이아몬드의 연마공정은 다이아몬드 슬러리를 이용한 회전식 연마공정이 많이 사용되고 있으나 연마시간이 오래 걸리고 슬러리 소비가 많은 편이다. 다이아몬드를 기계연마하기 위한 변수로는 연마속도, 부가하중 및 결정 방향과 같은 많은 기술적 노하우가 있다. 다이아몬드의 표면조도를 향상시키는 또 다른 방법으로 철계 금속과의 열확산 연마방법이 있다. 보통 다결정 다이아몬드는 650~750°C에서 산화되는 것으로 알려져 있다[9]. 탄소 원소인 다이아몬드 표면에 철계 금속을 접촉하고 가열하면 열확산(Thermal diffusion) 반응으로 탄소는 철 금속에 확산되고, 불규칙하게 성장된 다결정 다이아몬드의 표면이 Smooth하게 되어 표면조도가 향상되는 원리이다. 최근에는 초저온분위기(액체질소) 하에서 다이아몬드 표면을 연구한 결과가 소개되기도 한다[10].

따라서 본 연구에서는 MPCVD법으로 증착된 다결정 다이아몬드 박막에 대해서 고온상태에서 다이아몬드인 탄소원자와 철 금속과의 열확산 반응에 의하여 다이아몬드 박막의 표면조도가 향상되는 연구를 진행하였다. 이 기술은 비교적 간단하고 효율적으로 다이아몬드의 표면을 연마할 수 있는 방법으로 판단된다.

Table 1. Diamond deposition conditions by Microwave Plasma CVD system

Initial pressure (torr)	1×10^{-2}
Working pressure (torr)	30
Gas flow rate (sccm)	CH ₄ - 3 H ₂ - 200
Microwave power (W)	1200
Deposition time (hr)	5
Temperature (°C)	750

2. 실험 방법

실리콘 웨이퍼(111)를 10 mm×10 mm 사이즈로 절단하고, 다이아몬드 현탁액 속에 넣어 초음파 세척기를 이용하여 1시간 동안 Seeding 공정을 진행한다. 이후 아세톤, 에탄올, 2차 증류수를 각각 사용하여 10분간 세척공정을 진행하였고, 질소가스를 이용하여 시편을 건조시켰다. 다이아몬드 성장은 마이크로웨이브 화학기상증착법(Microwave plasma chemical vapor deposition; MPCVD)으로 증착하였다. MPCVD에 의한 다이아몬드의 성장조건은 Table 1에 나타내었다.

CVD에 의하여 성장된 다결정 다이아몬드 박막의 표면은 표면조도가 1-100 um 크기로 매우 거친 표면을 갖는다. 이 표면을 연마하기 위해서 Fe + C = Fe₃C의 열확산 원리를 이용하여 표면을 연마하는 방법을 적용하고자 하였다. Fe 원소가 포함된 SKD11의 표면에 Sand paper(#1200)를 사용하여 금속표면을 동일조건으로 연마가공 하였다. 그리고 Box furnace 내부에 증착된 다이아몬드박막 시편을 장착하고 Sand paper로 가공한 SKD11 금속판을 시편 위에 올려서 두 면이 편평하게 접촉되도록 한 후 500°C, 600°C, 650°C로 각각 1시간동안 가열처리 하였을 때 열확산에 의한 다이아몬드 표면변화를 관찰하였다. 열처리공정은 Fig. 1과 같은 조건으로 500°C, 600°C, 650°C로 각각 가열하고 로냉처리 하였다. Box furnace는 2000°C까지 가열이 가능한 장치로서 대기압 Air 분위기에서 진행하였다. 가열온도는 10°C/min으로 설정하였으며, 설정온도 도달 후 1시간 유지 후 대기온도까지 로냉 되도록 설정하였다. 다이아몬드 표면의 Morphology는 FE-SEM(Hitachi-S4700)으로 분석하였고, 표면조도는 AFM(Park

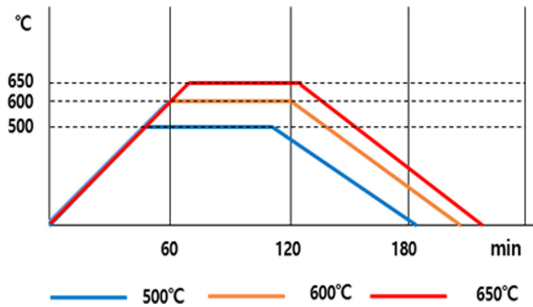


Fig. 1. Heating diagram for surface polishing of diamond thin films by thermal diffusion.

system X-100)을 통해 분석하였다. 또한 다이아몬드 결정성은 Raman spectroscopy(UniRaman, SR3031)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 MPCVD에 의하여 증착된 다결정 다이아몬드 박막의 Morphology로서, 가열온도에 따른 열확산반응에 의한 표면연마 상태를 비교분석하여 나타낸 FE-SEM 사진이다. Fig. 2(a)는 다이아몬드 성장 후 연마공정을 실시하지 않았을 때의 SEM 이미지이다. 그리고 Fig. 2(b), (c), (d)는 Box furnace 에서 다이아몬드 시편과 SKD11 금속편이 접촉되었을 때 500°C, 600°C, 650°C로 각각 1시간동안 가열처리 하였을 때 열확산에 의한 다이아몬드 표면의 Morphology 변화를 나타낸 이미지이다. 500~600°C 온도범위에서는 다이아몬드 박막의 표면이 온도상승에 따라 표면 거칠기와 결정의 크기가 감소하는 경향이 나타남을 알 수 있었다. 하지만 650°C 온도로 가열된 다이아몬드 결정은 산화에 의하여 표면손상이 크게 나타났다. 이 현상은 다이아몬드가 대기상태에서 통상 650°C 이상에서는 급격한 산화가 일어난다는 타 연구결과와 일치하는 것으로 보인다.

Fig. 3은 Furnace 가열온도에 따른 다결정 다이아몬드박막 단면의 FE-SEM 이미지이다. Fig. 3(a)는 다결정 다이아몬드 박막이 증착된 후의 FE-SEM 단면사진으로 박막의 두께는 3.5 μm 로 측정되었다. 이것은 가열처리 하지 않은 다결정 다이아몬드 두께이다. Fig. 3(b), (c)는 500°C와 600°C에서 1시간 가열처리 한 후의 다이아몬드 박막의 단면이미지로 두

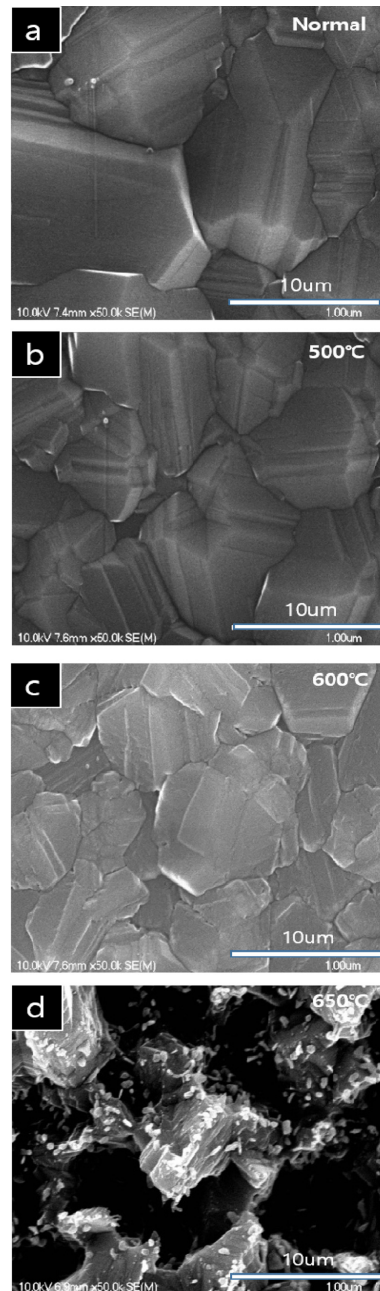


Fig. 2. FE-SEM image of polycrystalline diamond surface by thermal diffusion temperature.

께는 각각 3.2 μm 과 3.0 μm 로 관찰 되었다. 단면 이미지에서 보는바와 같이 다이아몬드의 거친 표면이 많이 Smooth해지는 현상을 관찰할 수 있다. (d)는 650°C에서 1시간 가열하였을 때의 다이아몬드 단면

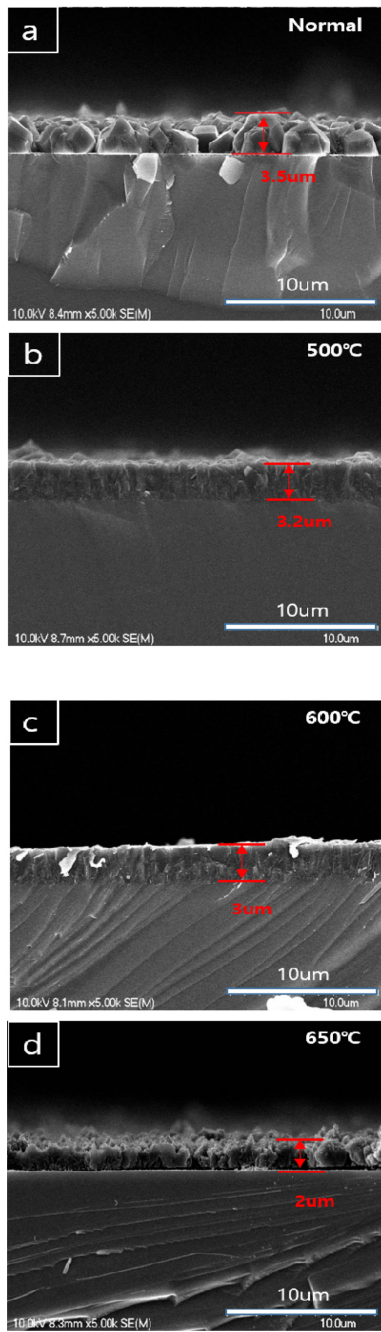


Fig. 3. FE-SEM image of polycrystalline diamond cross section by thermal diffusion temperature.

이미지로 (a)보다 단면두께가 1.5 μm 감소하였다. 이는 다이아몬드 결정의 표면이 고온 산화현상으로 두께가 감소된 것으로 판단된다. 다이아몬드 표면도 매

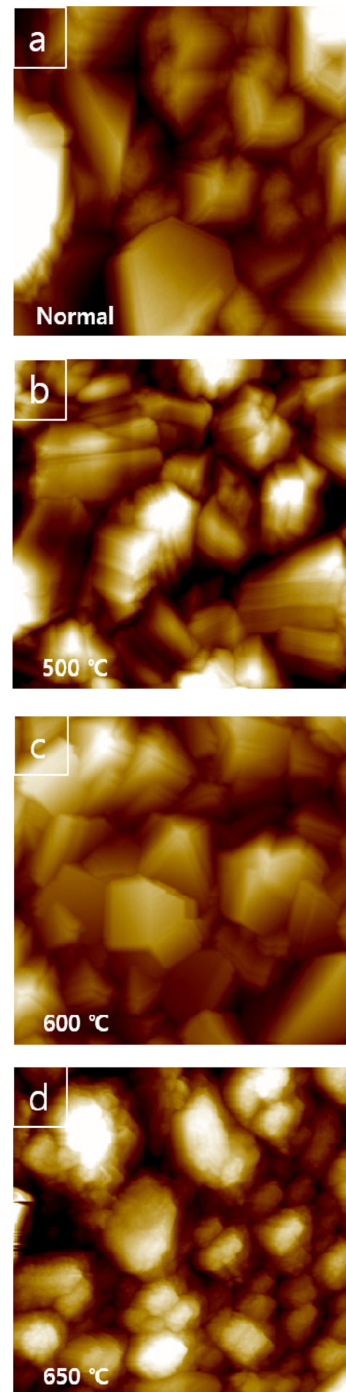


Fig. 4. AFM image of polycrystalline diamond surface by thermal diffusion temperature.

우 거칠어짐을 알 수 있었다. 따라서 철 금속과 접촉된 다이아몬드 표면은 가열온도가 500~600°C 범

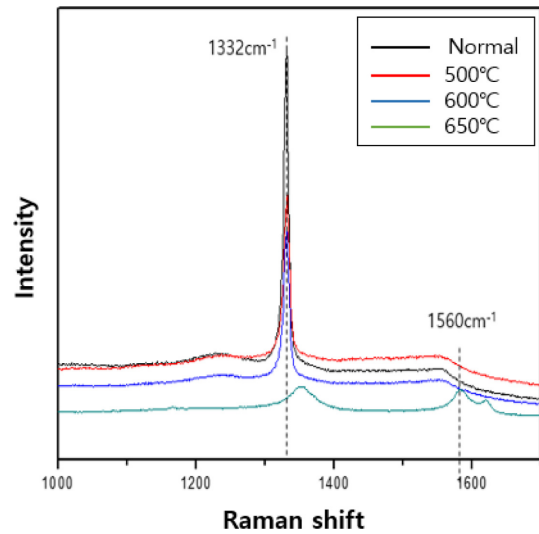
Table 2. Polycrystalline diamond surface roughness according to thermal diffusion temperature

Temperature (°C)	Ra (nm)
(a) No heating	126.7
(b) 500	77.9
(c) 600	56.7
(d) 650	164.7

위에서 열확산이 잘 일어나고 표면이 Smooth 해지는 즉, 표면연마가 잘 이루어짐을 FE-SEM 결과로 관찰할 수 있었다. 이것은 다이아몬드의 탄소원자가 Fe와 열확산에 의한 화학반응이 이루어진 것을 의미한다.

Fig. 4은 다이아몬드 표면을 원자현미경(AFM)으로 분석한 결과를 나타내었다. 스캔 이미지의 X, Y축은 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 분석 결과 MPCVD 증착 후의 다결정 다이아몬드 표면의 평균 거칠기는 Ra 값이 126.7 nm 로 측정이 되었다. 하지만 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 에서 한 시간 동안 열확산 연마한 후의 AFM 분석 결과에서, 500°C 에서는 Ra값이 77.9 nm 로 측정되었고, 600°C 에서는 56.7 nm 로 측정이 되었다. 이는 다이아몬드인 탄소원자가 Fe에 열확산이 일어남으로서 다이아몬드의 표면 거칠기가 낮아지는 것으로 판단된다. 650°C 에서는 다결정 다이아몬드 표면이 산화가 일어나서 스캔한 표면 이미지를 분석한 결과 결정이 산화되어 그래파이트화 된 것으로 판단된다. 이상의 실험결과에서, 600°C 의 가열조건에서의 표면조도는 열처리하지 않은 시편에 비해 2배 이상 표면조도가 향상된 것으로 판단된다. 이 결과는 산업현장에서 많이 적용되는 다이아몬드코팅 초경공구의 우수한 표면조도는 절삭가공 시 피삭재의 고정밀 경면가공이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 라만분광 분석결과를 나타내었다. 이 결과에서 보는바와 같이 MPCVD에서 증착된 다이아몬드 박막은 sp^3 결합구조인 다이아몬드 D-peak가 1332 cm^{-1} 에서 강한 Intensity를 나타내고 있으며, sp^2 결합구조인 그래파이트 G-peak는 1580 cm^{-1} 에 나타남을 알 수 있다. 이 결과에서 알 수 있는바와 같이 가열온도가 증가함에 따라 Peak intensity가 감소하는 경향을 나타내었다. 가열온도가 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 에서는 D-peak가 강한 Intensity 즉, 다이아몬드 결

**Fig. 5.** Raman spectroscopy analysis results of polycrystalline diamond by thermal diffusion temperature.

정성이 우수함을 나타내나, 650°C 에서는 다이아몬드가 산화되어 D-peak가 약한 Intensity를 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 다이아몬드의 특성이 거의 사라지고 그래파이트화 되었다고 판단할 수 있다. 따라서 철 금속을 사용한 가열법으로 다이아몬드의 표면연마 가능성을 확인 할 수 있었다. 하지만 다이아몬드 표면의 고정밀, 고성능 연마방법을 얻기 위해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

고경도 난삭 소재인 다결정 다이아몬드를 MPCVD 방법으로 증착하고, 철 금속과의 열확산에 의한 표면연마를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가열온도가 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 범위에서는 철 금속과 다이아몬드가 열확산 효과에 의하여 고경도 다이아몬드의 표면연마가 잘 이루어짐을 FE-SEM과 AFM의 결과로서 관찰 할 수 있었다. 하지만 가열온도가 650°C 이상의 고온에서는 다이아몬드가 산화되는 현상을 알 수 있었다.
2. 증착된 다이아몬드의 표면조도는 AFM 분석결과 Ra가 126.7 nm 로 측정되었으나 가열온도 500°C , 600°C 에서는 열확산 반응으로 Ra가 2배 이상 향상되는 표면조도를 얻을 수 있었다.

3. Raman 분석 결과 가열온도 500~600°C에서는 다이아몬드 결정성이 잘 유지되었으나, 650°C에서는 FE-SEM 결과와 마찬가지로 다이아몬드 peak가 산화되어 그래파이트화 됨을 알 수 있었다.

References

1. H. Liander : ASEA J. **28** (1955) 97-98.
2. W. G. Eversole : US Patent No 3,030,188 (1962).
3. H. Luo, K. M. Ajmal, W. Liu, K. Yamamura, and J. Deng : International Journal of Extreme Manufacturing, **3** (2021) 43.
4. A. P. Malshe, B. S. Park, W. D. Brown, and H. A. Naseem : Diamond Relat. Mater., **8** (1999) 1198.
5. J. Wilks, E. M. Wilks, and J. E. Field : Properties Diamond (1984) 351.
6. S. E. Grillo and J. E. Field : J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 202.
7. S. E. Grillo, J. E. Field, and F. M. van Bouwelen : J. Phys. D: Appl. Phys., **33** (2000) 985.
8. S. Kiyohara, Y. Yagi, and K. Mori : Nanotechnology, **10** (1999) 385.
9. M. K. Bae, C. H. Kim, Y. M. Park, S. J. Yoon, and T. G. Kim : Modern Physics Letters B, **34** (2020) 4.
10. N. Yang, W. Huang, and D. Lei : Journal of Materials Processing Technology, **278** (2020) 6.