

다이아몬드 후막의 Erosion 특성 Erosion of Free Standing CVD Diamond Film

Jong-Hoon Kim , Dae -Soon Lim

Department of Material Science and Technology, Korea University,
136-701, Anam Dong 5, Sungbuk Ku, Seoul, Korea

Abstract

Two kinds of polished and unpolished freestanding films prepared by DC plasma CVD method were impacted by SiC particles to understand erosion mechanism. Erosion damage caused by solid impact was characterized by surface profilometer, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Gradually decrease of surface roughness and sharp reduction of crystallinity for unpolished CVD films were observed with increasing erosion time. It was found that smaller grains of the diamond were removed in early stage of erosion process and larger grains were eroded with further impingement. By introduction of re-growth method on polished diamond, further understanding of erosion mechanism was achieved. Most of the surface fractures were initiated at the grain boundary.

Key words: free-standing, infrared, mechanical properties, CVD.

1. Introduction

1980년대 초 CVD 다이아몬드가 합성된 이래, 다이아몬드는 대단히 다양한 분야에서 뛰어난 경쟁력을 가진 응용재료로 연구되어져 왔다. 다이아몬드는 가장 넓은 파장영역의 광 투과성을 지닌 재료이므로 X-ray lithography 용 mask 부터 10 μm 이상의 파장을 갖는 적외선용 광학창에 이르기 까지 다양한 영역의 응용 가능성을 지닌 광학재료로도 평가되고 있다.

다이아몬드를 응용하는 방법을 여러 분야로 분류해 볼 수 있겠으나, 다이아몬드를 광학재료로 사용하는데 있어서는 다이아몬드 막의 두께에 따라 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있을 것이다. 두께 20~30 μm 이하의 박막상태와 두께 100 μm 대 이상의 후막으로 나누어 볼 수 있는데, 실제로 다이아몬드 박막과 후막을 응용하는 방법은 같은 재료임에도 불구하고 한 응용 분야 내에서도 실험적 접근 방법이 판이하게 달라지는 것이 사실이다.

박막의 경우 기판재료의 보호용 코팅이나 무반사, 전반사, 편광 등 기존 재료의 물성에 대한 보완적 기능을 연구하므로, 다이아몬드 막과 기판 재료 사이의 접착력, 계면에 생겨나는 탄화물 등의 중간상, 필

름 내부의 응력 등을 다루게 된다. 한편 다이아몬드 후막에 있어서는 박막의 경우에서처럼 내부 응력이 물성을 변화 시키는 주된 원인은 아니며, 이미 오래 전부터 알려진 천연 다이아몬드의 물성을 근간으로 하여 이를 적극적으로 응용하려는 연구가 이루어진다는 특징이 있다.

본 논문에서는 다이아몬드 후막을 적외선 창재료 응용하는데 있어 발생하는 문제를 고찰하고자 하였다.

고속으로 움직이는 비행체의 적외선창 수명을 단축시키는 가장 큰 요인은 적외선창 표면의 erosion 이다. 그럼에도 불구하고 다이아몬드의 erosion 에 대하여서는 상대적으로 적은 수만의 연구 결과 보고가 되어 있을 뿐이다. 따라서 이런 중요한 물성에 대한 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 잘 알려진 적외선 재료인 ZnSe, ZnS, Ge, Calcium lanthanum sulfide 등의 재료에 있어서 erosion 은 심각한 광학특성 저하와 수명 단축, 재료 파괴 등의 현상을 불러 일으키는 것으로 보고 되었다[1-4]. 또한 다이아몬드 후막과 박막을 응용한 약간의 사례도 찾아 볼 수 있다[5-6]. 그러나 impact damage 에 의한 결정립계 손상이나 막 파괴 기구 등에 대한 이론은 아직까지 명확치 않다. 이렇게 다이아몬드의 손상 기구에

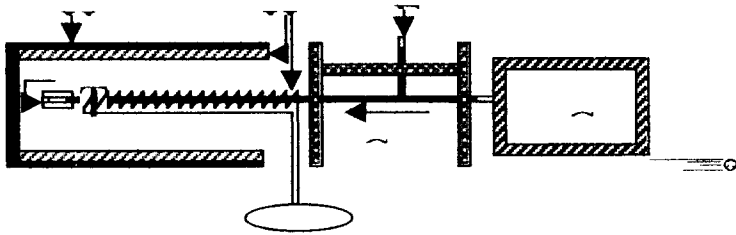


Fig. 1. Schematic diagram of erosion rig.

대해 보고가 적은 이유 중의 하나는 다이아몬드의 파괴가 일어나기 직전 까지 다이아몬드의 손상정도를 파악하기 어렵다는데 있다. 다른 연구자의 연구결과에서도 경면 연마된 다이아몬드의 손상이나 미세 흠집을 확인하는데 어려움이 있음이 보고된 바 있다[7].

본 절에서는 현재까지 파악하지 못하고 있던 다이아몬드 후막 표면의 미세손상을 조사하기 위해 재성장법을 사용하였으며, 다이아몬드의 손상에 미치는 결정립계의 역할에 대하여 고찰하였다.

2. Experimental

2.1. 다이아몬드의 합성

다이아몬드 후막의 합성은 DC plasma CVD 장치를 사용하여 이루어졌다[8]. Free standing 다이아몬드 후막을 얻기 위하여 증착속도가 빠른 dc pacvd 장치를 사용하였다. 다이아몬드 후막은 메탄함량 3%, 증착온도는 1200℃에서 합성되었고 합성 후 연마를 하지 않은 시편의 두께는 200 ~ 500 μm 구간에 있었다.

2.2. Erosion test

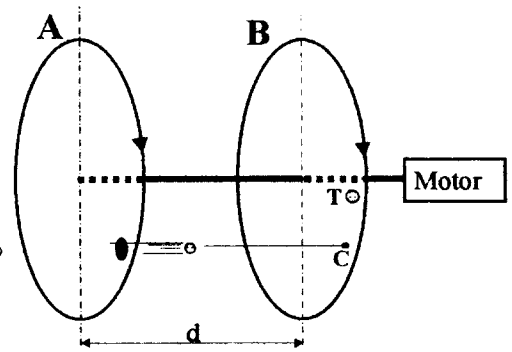


Fig. 2. Schematic diagram of double disk method.

Erosion에 사용된 고체입자는 SiC particle 이다. SiC particle 의 size 는 50 μm, 1 회 충돌에 사용된 SiC particle 의 양은 0.1g 이었다. 실험에 사용된 erosion tester 는 fig.1 과 같은 장치이며, 온도를 올릴 때는 전기로 부분을 사용하였고 150m/sec 이상의 속도로 고체입자를 쏘기 위하여 그림의 가속관 길이를 2.2m 로 하였다.

고체입자의 속도 측정은 double disk 법으로 이루어졌다. Double disk 법이란, 평행한 두 원판을 고속으로 회전시켜, 두 원판 사이를 고체입자가 통과하는 동안 회전된 각을 측정하여 고체입자의 속도를 측정하는 방법이다. Fig.2.와 같이 회전속도를 알고 있는 두 원판을 함께 회전시킬 때 원판 A 의 구멍 을 빠져 나온 입자는 두 원판 사이의 거리 d 만큼을 움직여 원판 B 에 충돌하게 된다. 이 때 원판은 회전을 계속하므로 실제로 입자가 충돌하는 부분은 원판 A 에 뚫린 구멍의 연장선과 원판 B 가 만나는 점 C 보다 회전방향을 기준으로 뒤쪽에 생긴다. 이 점을 T 라 놓으면, 원판의 각속도를 알고 있으므로 입자의 속도를 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$v_p = \frac{d \times v_{\theta}}{\theta_{C-T}}$$

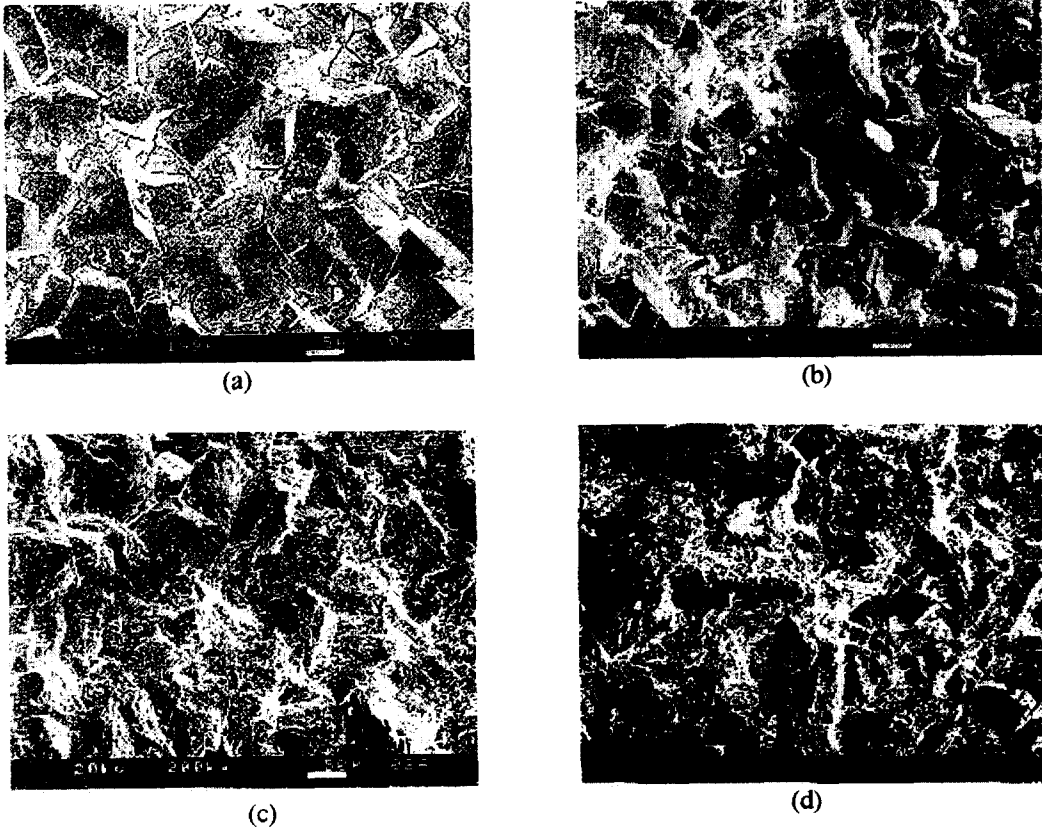


Fig. 3. Noneroded and eroded surfaces of unpolished freestanding diamond film:
 a) noneroded, (b) 30 times, (c) 50 times, and (d) 80 times of erosion.

원판의 각속도 v_{θ} 는 3000 rotate/min, 원판 사이의 거리는 0.1m, 측정된 C 점과 T 점의 원판 중심에 대한 연장선이 이루는 각 $\theta = 9.6^{\circ} \sim 10.2^{\circ}$ 를 대입해서 얻어진 충돌 시 고체입자의 속도는 150~180 m/s 였다[9].

고체입자의 충돌에 의하여 발생한 erosion을 관찰하기 위하여 SEM, Optical microscopy가 사용되었으며, 표면 거칠기의 변화는 α -step을 사용하여 측정하였고, 다이아몬드의 상변화를 RAMAN spectrometer로 관찰하였다.

2.3. 다이아몬드의 재성장

다이아몬드의 재성장 과정은 DC plasma CVD 장비에 비해 성장속도는 낮지만 재현성이 좋은 전형적인 tube microwave CVD 장비에서 이루어졌다. CH_4/H_2 부피비는 2%이고 증착 중 온도는 948°C 이었다. 두 가지 다른 기판에 대한 증착조건을 동일하게 하기 위하여 플라즈마의 중심에 두 가지 기판을 놓고 한꺼번에 다이아몬드를 재성장 시켰다.

재성장 된 표면의 morphology는 SEM으로 관찰하였고, 재성장한 다이아몬드 막의 두께는 α -step으로 측정하였다. 각 다이

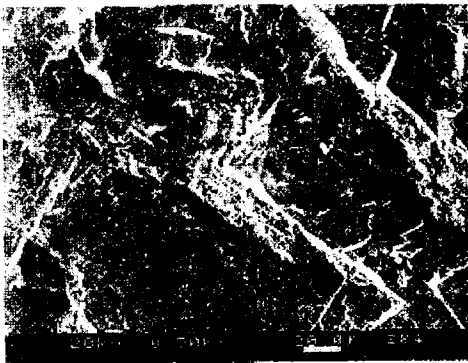
아몬드 막의 quality를 평가하기 위하여 Macro Raman Spectroscopy가 사용되었다.

3. Results and discussion

다이아몬드 후막의 성장이 완료된 후 표면을 촬영한 사진이 fig.3.(a)이다. 모든 facet들이 깨끗한 성장면과 결정 모서리를 가지고 있음을 알 수 있다. 결정면의 각도와 노출된 모서리로 보아 관찰되는 대부분의 면들은 (100)면인 것으로 생각된다. 상대적으로 작은 크기를 갖는 결정들이 큰 결정들의 결정립 사이에서 자라나 있음을 알 수 있다. 이런 표면에 30회의 erosion 실험을 실시한 표면의 SEM 사진이 fig.3.(b)이다.



(a)



(b)

Fig.4. SEM images of diamond surface eroded for:
(a) 30 times,
(b) 80 times.

큰 결정들 사이에서 2차 핵생성에 의해 생겨난 작은 결정립들이 대부분 없어지고 큰 결정의 모서리가 손상된 것을 알 수 있다. 결정립계가 만나는 지점에서 하얗게 관찰되는 입자는 SiC 입자가 전자로 포획된 것으로 관찰된다. Erosion 실험이

더 진행되면, 대부분의 날카로운 모서리들이 fig.3.(c)와 fig.3.(d)에서와 같이 뭉개진다. Erosion의 시작단계에서는 fig.4.(a)와 같이 작은 결정립들이 먼저 erosion에 의해 떨어져 나가는 것을 관찰할 수 있다. 결정립이 만나는 부분 가운데 들어간 SiC 조각은 계속되는 입자충돌에서 전달되는 충격과 함께 입계에서 균열을 만들어 낸다.

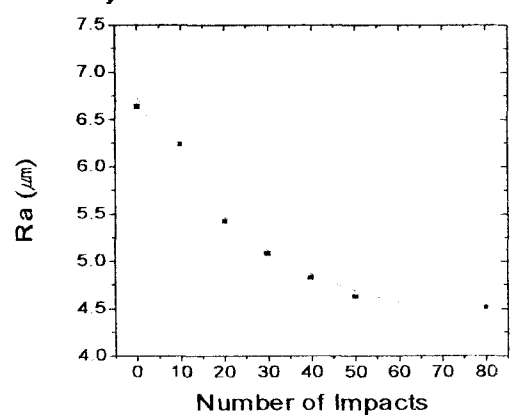


Fig.5. Roughness changes with number of impacts on diamond surface.

이렇게 생성된 균열은 그림에서 화살표로 표시된 것과 같이 다이아몬드 결정립계를 따라 전파되는 것을 알 수 있다. 결과적으로 큰 결정들까지 파괴되어 fig.4.(b)와 같은 평탄면을 생성하게 되면 전체적인 표면 거칠기의 감소경향이 줄어들게 된다. 이렇게 평탄화된 결정면을 보이는 것은 CVD 다이아몬드 내부에 존재하는 압축응력 때문인 것으로 생각된다[10-12].

표면 거칠기는 충돌 회수가 늘어남에 따라 감소하며, 약 50 회의 실험이 진행

된 후에는 fig.5 처럼 표면 거칠기가 포화되는 것을 알 수 있는데 이는 앞의 SEM 관찰 결과와도 일치한다.

Erosion에 의해 다이아몬드 후막에 가해지는 물리적 손상을 조사하기 위해 Raman spectrum을 분석하였다. 고체입자 충돌에 의해 1337/cm 근처의 피크가 변화된 것을 fig.6에 나타내었다. 다이아몬드 후막 증착 직후 분석된 Raman spectrum은 다른 시편보다 반가폭 (full width of half maximum)이 작은 것을 알 수 있는데, 이것은 erosion에 의해 손상을 입은 시편이 다이아몬드 원자결합의 quality가 성장 직후의 시편보다 떨어진다는 것을 나타낸다. 그러나 다이아몬드 특성피크의 감소나 반가폭의 확

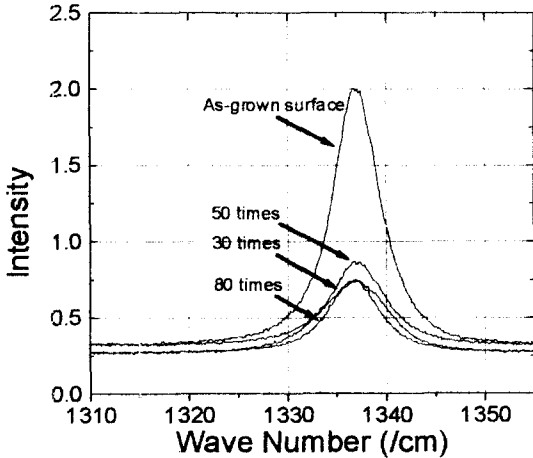


Fig.6. Raman spectrum of eroded diamond surface.

대에 있어서 일정한 경향성이 발견되지는 않았다. 이 결과로 비추어 볼 때, 다이아몬드의 원자결합은 고체입자의 충돌로 인하여 어느 정도 약화되는 것으로 생각된다. 다이아몬드 후막의 erosion 실험 시 고체입자의 충돌에 의해 다이아몬드 시편 표면에 눈으로 보일 수 있을 정도의 불꽃이 튀었는데, 이런 표면온도의 상승이 원자결합의 약화에 기여한 것으로 보인다.

현재까지 일반적으로 경면 연마한 다이아몬드의 결정립들을 확인하기 위한 방법은 플라즈마를 이용한 에칭방법을 주로 사용하였다.

Fig.7은 다이아몬드를 경면 연마한 시편에 단 1회의 erosion 실험을 행한 후 플라즈마 에칭을 한 시편의 전자현미경 사진이다. 에칭은 다이아몬드 재성장조건과 같은 조건에서 수소만을 주입하여 20분간 이루어졌다.

사진을 살펴보면 다이아몬드 결정립계를 희미하게 확인할 수 있으나 명확한 판단은 거의 불가능하며, 또한 erosion에 의해 발생한 손상의 정도나 위치를 파악하는 것은 더욱 불가능함을 알 수 있다[13].

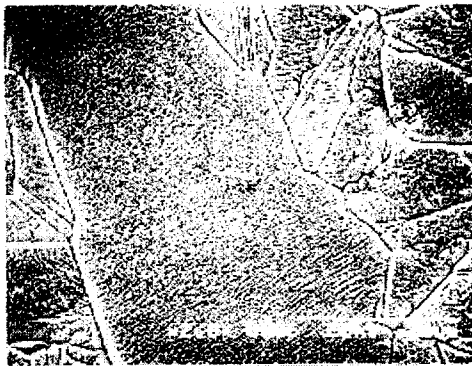


Fig. 7. SEM images of eroded and plasma etched diamond.

표면에 나타난 연속적인 검은 원호들은 대부분 다이아몬드의 연마 시 연마지립에 의해 다이아몬드 막 표면에 전달되는 응력으로 생성된 전위들이 쌓인 부분의 응력장이 커서 에칭공정에 의해 먼저 에칭된 부분으로 생각된다. 따라서 다이아몬드의 플라즈마 에칭으로는 어떤 흔적이 erosion에 의해 발생된 손상부인지 판단하는 것은 불가능하며 이에 따라 기존의 연구자들도 다이아몬드의 결정립계와 손상간의 관계를 잘 규명하지 못한 것으로 보인다. Field 등은 erosion에 의해 파괴된 시편의 모서리 부분을 관찰하여 입계 파괴(inter-granular fracture)와 결정립 내부 파괴(intra- or trans-granular fracture) 모두가 다이아몬드 파괴의

이유가 되며 결정립계도 결정립 내부에서와 같은 강도의 결합력을 가진 것으로 추측하였다. 이런 결과 역시 결정립계가 erosion에 기여하는 데 대한 이해가 부족했기 때문으로 보인다. 기존의 연구자들이 연구대상으로 삼았던 erosion에 의해 파괴된 다이아몬드 후막은 이미 erosion에 의한 재료 손상이 끝난 상태이므로 점진적인 erosion 과정을 파악하는 데는 적당치 않은 것이었다.

Fig.8은 erosion 실험을 행한 시편과 행하지 않은 시편 위에 다이아몬드를 재성장시킨 상태를 보여 준다. Fig.8.(b)에 나타나 있듯이 단 1회의 erosion에 의해서도



(a)



(b)

Fig.8. SEM images of re-grown surface of
(a) uneroded, and
(b) eroded diamond film.

다이아몬드의 표면에는 손상부위가 발생함을 알 수 있다. 다이아몬드 재성장은 결정립 한 개를 놓고 보았을 때, homoepitaxial 성장을 한 것이라 할 수 있다. Homoepitaxy에서는 기판으로 사용된 재료의 원자면 위에 재성장이 이루어질 경우 핵생성 에너지가 필요치 않지만, 원자 간 결합이 끊어진 부분에서는 새로운 2차 핵생성이 이루어져야 하므로 재성장한 다이아몬드의 두께가 수 μm 에 이르기까지 원자면에 손상을 입지 않은 부분에서만 다이아몬드의 성장이 이루어진다. 결과적으로 다이아몬드 표면에 전자 현미경으로 확인되기 어려운 만큼 작은 크기의 손상이 존재한다



Fig.9. SEM images of fracture around
Diamond grain boundaries.

해도 재성장과정을 거쳐 손상의 위치를 쉽게 파악할 수 있게 되는 것이다 (fig.8.(b)).

Fig.9은 20회에 걸친 SiC 입자 충돌 시험 후의 시편 표면에서 결정립계에 생성된 erosion 손상부를 보여 준다. 다이아몬드 결정면과 결정립계가 동시에 입자 충돌에 노출되었음에도 불구하고 결정면보다는 결정립계에서 더 심한 손상이 일어남을 보여 주고 있다. 이것은 지금까지 보고된 연구 결과들과 달리 다이아몬드 결정립계가 다이아몬드의 erosion에 미치는 영향이 적지 않다는 것을 나타낸다. 그러므로 후막의 결정립 크기 또한 erosion을 좌우하는 요소임을 알 수 있다.

본론 제 1장에서 언급한 바와 같이 상대적으로 다른 결정립보다 큰 결정립 사이에서 2차 핵생성에 의해 생겨난 작은 결정들이 같은 erosion 조건에서 먼저 손상을 입어 파괴되는데, 이것이 위와 같은 현상을 설명해 주는 이유가 될 수 있을 것이다.

Fig.10 은 50 회의 erosion 실험 후 다이아몬드 표면에 나타난 입계 파괴를 보여 주고 있다. 다이아몬드 재성장에 의해서 결정립계가 확실히 드러나 있고, 파괴의 진행은 결정립계에 강하게 의존하고 있다는 것을 알 수 있다. 사진에서 보여지듯이 표면 파괴의 크기는 이미 적외선의 파장길이를 넘어서고 있다. 파괴 부분의 내부에 재성장이 일어난 면은 (100) growth step 과 step 이 없는 매우 편평한 면이 관찰되는데, 이는 결정면의 index 가 낮은 (100), (111), (110)면 등인 것으로 생각된다.

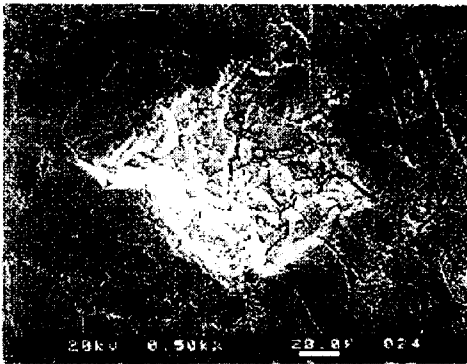


Fig.10. SEM images of surface fracture on mirror polished diamond.

4. Conclusion

다이아몬드 막의 내침식성을 파악하기 위하여 고체입자 고속충돌실험을 실시한 결과 다이아몬드 후막의 침식실험에 있어서는 SiC 입자의 충돌에 의해 결정표면의 growth step 과 2차 핵생성으로 생겨난 작은 결정들, 그리고 결정 모서리가 침식되는

과정을 거쳐, 큰 결정입자들이 손상을 입고, 이에 따라 생긴 균열부위는 누적되는 입자의 충돌에너지에 의해 손상을 입으면서 균열의 확장파와 막의 파괴에 이르는 것으로 관찰되었다. 또한 이런 균열의 전파 방향을 막 표면에 수직인 방향보다는 평행한 방향으로 유도하여 지속적인 표면 거칠기의 감소를 유발하는 강한 압축응력이 다이아몬드 막 내부에 존재하는 것을 확인하였다. 이와 함께 확인된 다이아몬드 결정 내부의 원자간 결합력의 약화도 다이아몬드의 침식작용에 기여하는 것으로 관찰되었다.

경면연마된 다이아몬드 표면의 erosion 손상과 결정립계의 관계를 파악하기 위하여 다이아몬드 재성장법을 사용하였다. 다이아몬드 재성장법은 플라즈마 에칭에 비하여 결정립계와 다이아몬드 표면의 erosion 손상을 보여 주는 데 있어서 더 효과적이었다. 실험 결과 동일한 조건 하에서 결정면 보다는 결정립계 부근의 손상이 더 심각하였다. 따라서 다이아몬드의 erosion 저항성은 결정립의 크기와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있었다.

Acknowledgments

Part of this work was supported by Ceramic Processing Research Center. Special thanks are extended to Dr. Y.J.Baik and Mr.J.K.Lee at Korea Institute of Science and Technology for discussions and help in diamond depositions.

5. References

1. Z.Feng, Y.Tzeng, and J. E. Field, Thin Solid Films, 212 (1992) 35-42
2. E.J. Coad, C.S.J. Pickles, G.H. Jilbert, and J.E. field, DRM 5 (1996) 640-643.
3. P.L.Kaye and J.E.Field, J.Hard Mater., 4(1993) 167-175.
4. P.H.Shipway, I.M.Hutchings, Wear, 193 (1996) 105-113

5. J.E.Field, Q.Sun and H.Gao, SPIE Vol. 2286 (1994) 301-306.
6. C.A. Rego, P.W. May, E.C. Williamson, M.N. Ashhold, Q.S. Chia, K.N. Rosser, N.M. Everitt, DRM, 3 (1994) 939-941.
7. Claude A. Klein, DRM, 2 (1993) 1024-1032.
8. J.K.Lee, Y.J.Baik and K.Y.Eun, 'Characteristics of direct current plasma generated by multi-cathode array for diamond deposition', to be presented in DRM98.
9. A.W.Ruff and L.K.Ives, Wear, 35(1975) 195-199.
10. J.Gunnars, A.Alahelisten, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 303-312.
11. Rickard Gahlin, Arto Alahelisten, Staffan jacobson, Wear 196 (1996) 226-233.
12. M. Murakawa, A.Alahelisten and M.Kasugai, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 686-691.
13. Curtis E. Johnson, Jean M. Bennett, Melvin P. Nadler, J. Mater. Res., Vol. 10, No. 10, (1995) 2555-2563.