

## 합성 다이아몬드를 위한 산화제가 첨가된 세정공정

송정호<sup>1</sup>, 이지현<sup>1</sup>, 송오성<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과

### Oxidation Added Wet Cleaning Process for Synthetic Diamonds

Jeongho Song<sup>1</sup>, Jiheon Lee<sup>1</sup> and Ohsung Song<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

**요약** 본 연구에서는 고품질의 합성다이아몬드를 얻고자 합성다이아몬드 표면에 잔류하는 그래핀, DLC 등의 흑연계 준안정상을 효과적으로 제거하는 세정공정을 위해 왕수와 황산 외에  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $KMnO_4$ 의 산화제가 들어간 습식세정 공정, PII를 제안하였다. 이 공정은 기존의 산처리를 이용한 세정공정(P I) 뿐만 아니라 신세정공정(P I+P II)을 함께 사용하여 7GPa-1500°C-5minutes의 조건 하에서 합성된 200um의 다이아몬드 표면에 잔류하는 흑연과 불순물 등을 제거하기 위해 진행되었다. 이를 육안분석, 광학현미경, 마이크로라만, TGA-DTA를 통하여 확인하였다. 육안분석과 광학현미경 분석 결과 새로운 습식세정공정(P I+P II) 진행 후 합성다이아몬드의 채색이 밝은 노란색으로 개선되었다. 또한 마이크로라만 분석을 통해  $1330cm^{-1}$ 의 다이아몬드 고유 피크 외에  $1440cm^{-1}$ 의 흑연계 준안정상인 DLC피크가 사라지는 것을 확인하여 정량적으로 잔류불순물의 양이 줄어든 것을 확인하였다. TGA-DTA 결과, 처리 전(P I only) 흑연계 준안정상이 먼저 분해되어 770.91°C부터 열분해가 시작되었으나 신세정공정(P I+P II)으로 처리 후 순수한 합성다이아몬드는 892.18°C부터 시작되어 흑연계 준안정상이 효과적으로 제거된 것을 확인하였다. 이러한 신세정공정은 합성다이아몬드의 잔류불순물 제거를 통해 품질향상을 기대할 수 있었다.

**Abstract** In this study, a wet cleaning process, PII, using aqua-regia and sulfuric acid mixture with oxidant agent ( $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  etc) is proposed to remove the metastable phase of graphite such as graphene and DLC for high quality synthetic diamonds. The process employed the conventional acid cleaning process (P I) as well as P I+P II to remove the graphite related impurities from the 200um-diamond powders synthesized at 7GPa-1500°C -5minutes. The degree of cleaning after P I and P I+P II has been observed by naked-eye, optical microscopy, micro-Raman spectroscopy, and TGA-DTA. After P I+P II, the color of diamond became more vividly yellow with enhanced saturation with naked eye and optical microscopy analysis. Moreover, the disappearance of diamond-like-carbon (DLC) peak ( $1440cm^{-1}$ ) observed by Raman spectroscopy confirmed the decrease in amount of remaining impurities. TGA-DTA results showed that the graphite impurities first started to dissolve at 770.91°C after PI process. However, the pyrolysis started at 892.18°C after P I+P II process because of the dissolution of pure diamonds. This result proved the effective dissolution of the metastable phase of graphite. We expect that the proposed PII process may enhance the quality of diamonds through effective removal of surface impurities.

**Key Words** : graphite related impurities, oxidant, Raman spectroscopy, synthetic diamonds, TGA

### 1. 서론

합성다이아몬드는 1954년 12월 GE사에 의해 최초로

고온고압법을 이용한 합성기술이 성공한 이래 연마재 및 정밀 연삭 공구를 중심으로 그 시장이 확대되고 있다 [1,2].

본 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구임(2013-020343)

\*Corresponding Author : Ohsung Song(University of Seoul)

Tel: +82-2-6490-5780 email: songos@uos.ac.kr

Received May 3, 2013

Revised July 1, 2013

Accepted August 7, 2013

이후 현재까지 CVD법, 폭발법, 초음파법 등 다양한 합성기술이 개발되었고[3,4]. 고온고압법도 계속된 기술의 발전으로 합성다이아몬드의 크기, 모양, 색 등의 맞춤형 조절이 가능하게 되었다.

합성 공업용 다이아몬드는 일반적으로 4S를 기준으로 그 품질이 결정되며 4S는 strength, surface, shape, size를 뜻한다. 고온고압법으로 공업용 다이아몬드를 합성 시 이 네 가지 항목을 응용목적에 따라 적절한 품질을 위해 합성 공정의 조건을 조절 할 수 있다. 이중 'surface' 항목은 제품화 된 합성다이아몬드의 표면과 관련된 항목인데, 다이아몬드의 품질기준 중 모든 항목이 중요하지만 특히 표면 세정상태와 결정면의 배열에 따라 품질이 결정되는 특성을 나타내는 지수로서 그 중요성이 크다.

합성다이아몬드의 색상은 일반적으로 합성 시 질소의 혼입에 의해 노란색에서 갈색의 색 범위를 나타낸다. 또한 다이아몬드 자체 색상 외에도 표면 잔류물에 의한 색상의 채도에 의해서도 품질이 크게 결정되는데 가능한 표면잔류물이 없어서 밝은 노란색이 시장에서 더 선호된다. 따라서 이를 위해 기존에는 반복된 강산을 이용한 세정공정을 진행하거나 열산화시켜 표면의 불순물을 제거해야만 하는데, 이때 다이아몬드 표면도 일부 제거되는 문제가 있어서 중량 감소가 발생하는 문제가 있었다.

또한 연마재용 다이아몬드는 주로 도금법을 이용하여 고정시키는데 표면에 도전성 불순물이 있는 경우 다이아몬드가 국부적으로 금속층에 매몰되어 연마기능이 상실되는 문제가 있다. 주로 고온고압법으로 제조되는 합성다이아몬드는 고온고압 장비에 장착되는 셀 내부에 흑연과 금속촉매제를 함께 투입하여 5GPa-1500℃이상의 고온고압 환경에서 성장시키는데[5,6] 합성 직후 다이아몬드 표면에 금속촉매물질과 흑연 또는 DLC같은 흑연계 준안정상 등이 흡착되어 있어 육안으로는 밝은 노란색으로 표면 불순물이 없는 것처럼 보이더라도 눈에는 보이지 않는 표면의 미반응 흑연과 금속촉매물이 잔류하고 있다. 기존에는 흑연 및 금속 촉매물은 왕수, 질산, 황산 등 강산을 이용하여 효과적으로 분리가 가능하였으나[7,8] 그래핀(graphene), DLC(diamond-like carbon)와 같은 불순물은 쉽게 제거되지 않고 표면에 국부적으로 잔류하여 고온고압 공정조건에 따라 생기는 도전성불순물이 되는 문제가 있었다.

따라서 본 연구에서는 공업용합성다이아몬드 표면에 잔류하는 그래핀, DLC 같은 흑연계 준안정상을 효과적으로 제거하기 위해 산화제가 포함된 산용액으로 처리하는 습식세정공정을 제안하였다.

## 2. 실험방법

1500℃/ 7GPa 의 고온고압조건에서 합성된 평균 250 μm급의 합성다이아몬드 샘플을 준비하였다.

기존 세정공정(P I)을 진행하기 위해 합성 된 다이아몬드를 85℃의 왕수에 2시간 침적 후 상온에서 22시간 침적시킨 후 증류수를 이용하여 3회 이상 여과 및 린스 후 24시간 자연건조 시켰다. 이후 동일 방법으로 85℃의 96wt%의 황산에 2시간 침적 후 상온에서 22시간 침적시킨 후 증류수를 이용해 희석하여 이를 증류수에 3회 이상 여과 및 세척하여 24시간 자연건조 시켰다.

이후 기존 세정공정(P I)이 진행되어 흑연, 금속촉매 불순물이 제거된 시편을 본 연구에서 제안한 신세정공정, PII를 이용하여 흑연계 준안정상과의 분리를 진행하였다. 이 합성다이아몬드를 80℃의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30ml)+K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(10g)+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(10g) 혼합용액에 넣고 6시간 동안 공랭시켜 1차 산화를 진행하였다. 이후 pH가 중성이되도록 증류수를 이용하여 세척 및 필터링 후 24시간 건조시켰다. 1차 산화 된 합성다이아몬드를 0℃의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(460ml)+KMnO<sub>4</sub>(60g)의 혼합용액에 침적 시켰다. 이후 35℃에서 2시간동안 교반 후 920ml의 증류수를 혼합하여 2차 산화를 진행하였다. 이후 증류수 2.8L+30wt%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50ml) 를 혼합하여 3차 산화를 종료한 후 10%의 HCl 용액으로 린스 후 증류수를 이용하여 최종세척을 마무리하여 세정공정을 종료하였다.

합성된 다이아몬드 표면에 붙어있는 흑연 및 불순물 등의 양을 확인하기 위하여 GIA 광학현미경을 이용하여 시편 상부로부터 빛이 조사되는 두상 광원을 사용해 흰색 무형광지 위에 P I, P I+P II 처리 후의 다이아몬드 균을 위치시켜 흑연불순물의 제거 여부를 확인하였다.

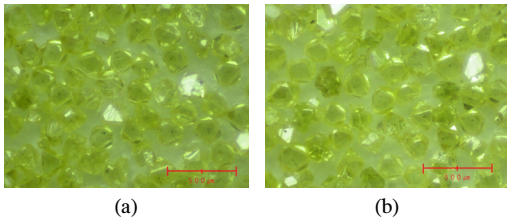
Micro-Raman분광기 (UniThink사 UniRaman)를 이용하여 산화처리 전, 후의 합성다이아몬드 표면에 흑연계 준안정상의 잔류여부를 확인하였다. P II의 세정공정 전후의 노출값을 1초로 설정하고 센터값 2100cm<sup>-1</sup>, 범위를 1200~2900cm<sup>-1</sup> 로 스캔하였다. P II 세정공정 전후의 합성다이아몬드 시편에 대해 각 10회씩 촬영하여 다이아몬드 고유피크인 1330cm<sup>-1</sup> 외에 기타 DLC (1440cm<sup>-1</sup>) 또는 graphene (2800cm<sup>-1</sup>) 등의 피크의 잔류여부에 대해서 확인하였다.

TGA-DTA (TA Instrument사 SDT-Q600모델)기기를 이용하여 열중량분석을 진행하였다. 순수한 다이아몬드의 열분해 온도는 850℃ 이상이며 흑연 및 흑연계 준안정상의 열분해 온도는 이보다 낮아 이를 이용하여 P II 세정공정 전, 후의 흑연계 준안정상의 잔류여부를 정량적으로 파악하고자 하였다. 각 시편에 대해 챔버내에 각 시료

를 11.5mg씩 사용하여 100ml/min의 공기를 주입하여 대기분위기를 만들어 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 1300°C까지 가열하여 분석을 진행하였다. 또한 TGA와 동시에 DTA(differential thermal analysis)도 수행하여 C가 산화되어 생기는 발열반응의 열변화를 확인하였다. 이때 발열피크를 900°C에서는 다이아몬드 발열이 진행되고 800°C에서는 흑연계 불순물인 그래핀이 분해하여 발열이 진행된다고 가정하여 다이아몬드와 표면불순물의 존재를 간접적으로 판단하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 합성다이아몬드의 P I 세정공정과 P I+P II 세정공정 후의 이미지를 나타낸 것이다. (a)는 기존세정공정인 P I 공정 후의 이미지를 나타낸 것이다. 합성다이아몬드 평균 입도의 크기가 약 250 $\mu$ m인 큐보히드론(cubohedron) 모양을 띠고 있는 것을 확인할 수 있다. 표면색은 yellow를 띠고 있으나 육안으로는 표면 불순물의 확인은 불가능하였다. (b)는 P I+P II 세정공정 후의 이미지를 나타낸 것이다. (a)와 비교하여 동일하게 약 250 $\mu$ m의 입도를 가진 큐보히드론 모양의 을 유지하고 있어서 다이아몬드 자체의 형상이나 중량변화는 없지만 다이아몬드의 색상이 P II 세정에 의해 (a)보다 더 밝은 노란색을 띠고 있는 특징 것을 확인할 수 있었다.

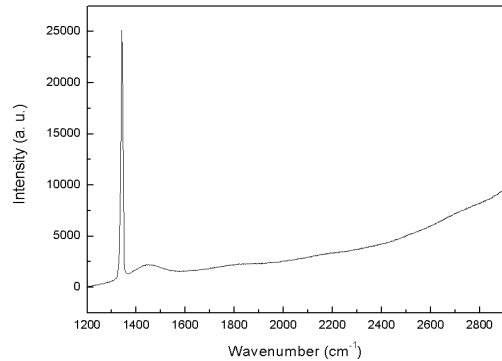


[Fig. 1] Optical microscopy images of (a) after P I and (b) after P I+P II process

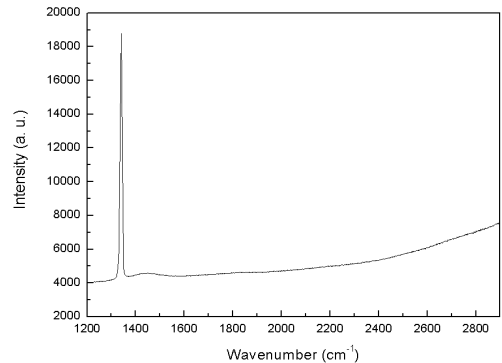
Fig. 2는 P I 과 P I+P II공정을 진행한 후 합성다이아몬드에 대한 라만그래프이다. (a)는 P I 공정 이후 합성다이아몬드에서 임의로 10개를 골라 분석 후 그 중 2개의 특징 피크를 보인 시료에 대한 라만그래프이다. 총 10회의 분석 중 2회에서 순수한 다이아몬드 피크(1332cm<sup>-1</sup>) 외에 DLC 피크로 판단되는 1440cm<sup>-1</sup>의 피크가 나타났으며, 이때 다이아몬드 피크의 인텐시티 값에 비해 DLC 피크는 약 1/10 정도의 크기임을 확인하였다. 따라서 국부적으로 P I 공정 이후에 흑연계 불순물이 다이아몬드 표면

에 잔류함을 확인하였다. (b)는 P I+P II 공정을 진행한 이후 (a)시료의 임의로 10개를 골라 분석을 진행한 라만 결과 그래프이다. (a)와 마찬가지로 총 10회의 분석 중 2회에서 다이아몬드 피크 외에 1440cm<sup>-1</sup>의 피크를 확인하였으나 (a)와 달리 불순물 피크는 다이아몬드 피크의 인텐시티 값에 대비하여 약 1/20 정도로 줄어든 것을 확인하였다.

따라서 이는 P I+P II공정이 P I 단일 공정보다 효과적으로 세정이 진행되었다고 간접적으로 판단할 수 있었다.



(a)

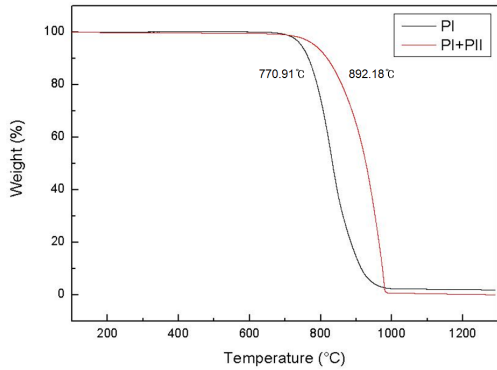


(b)

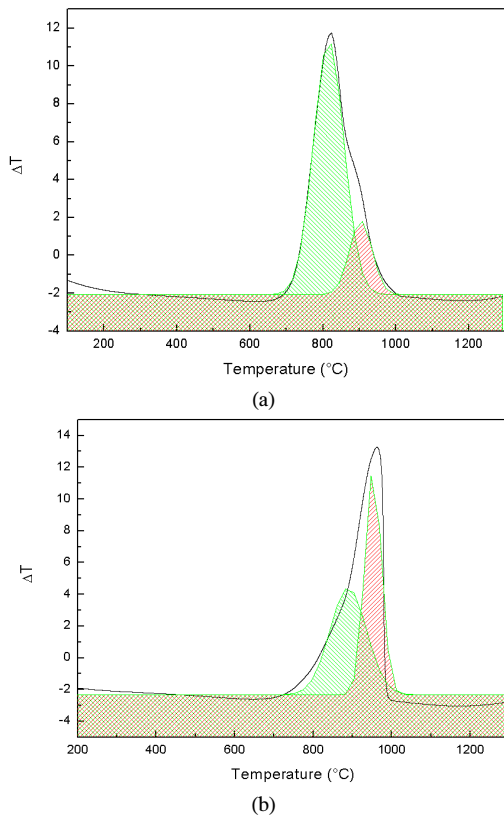
[Fig. 2] Micro-Raman spectrum of (a) after P I, (b) after P I+P II process

Fig. 3은 P I 과 P I+P II공정 이후의 TGA곡선이다. P I 공정 이후 합성다이아몬드는 770.91°C부터 열분해가 시작되었고, P I+P II공정 이후의 합성다이아몬드는 이보다 높은 892.18°C에서 열분해가 시작된 것을 확인할 수 있었다. P I 세정처리 된 합성다이아몬드의 경우 표면의 흑연계 준안정상이 먼저 분해되어 770.91°C부터 시작되어 1000°C에서 완전 분해되는 반면, P I+P II 공정 이후의 다이아몬드는 P I 처리와 동일다이아몬드에 대해서 표면 불순물이 없는 시료로써 열분해가 892.18°C부터 시작되어

1000℃에서 완전분해가 진행되었다고 판단되었다. 즉, TGA 결과로부터 PⅡ에 의해 표면 불순물이 제거되었음을 직접적으로 확인할 수 있었다.



[Fig. 3] TGA curves of after P I and P I +P Ⅱ process



[Fig. 4] DTA curves of (a) after P I and (b) after P I +P Ⅱ process

Fig. 4는 Fig.3에서 진행된 TGA와 동시에 진행된 DTA 측정결과를 나타낸 그래프이다. 앞의 Fig. 3의 TGA결과

를 고려하여 본딩 상태가 다이아몬드에 비해 취약할 것으로 예상되는 흑연계 불순물은 800℃에 발열반응이 활성화 되고, 다이아몬드는 900℃에서 발열반응이 최대로 일어난다고 가정하여 측정된 DTA분석 결과를 분리하여 보았다. (a)의 P I 세정 후의 경우는 불순물의 분율이 85.7%, 다이아몬드의 분율이 14.3%로 상대적으로 불순물이 많음을 나타내었다. 반면 (b)의 P I +P Ⅱ 처리후의 다이아몬드 시료에서는 불순물, 다이아몬드의 분율이 각각 51%, 49%로 (a)에 비해 상대적으로 불순물이 급감했음을 보이고 있다. 물론 이 데이터는 표면의 불순물을 하나로 가정하여 절대적인 비교는 어렵지만 적어도 P Ⅱ 세정처리에 의해 상대적으로 표면 불순물이 매우 효과적으로 제거되었음을 정성적으로 보였다.

#### 4. 결론

250μm급 합성다이아몬드 표면에 잔류하는 흑연계 준안정상을 효과적으로 제거하기 위해 기존 강산세정공정 외에 그래핀 제조에 쓰이는 산화제를 사용하여 효과적인 세정공정을 제안하고 이를 광학현미경, Raman, TGA-DTA를 통하여 분석을 진행하였다. 광학현미경 분석 결과 합성다이아몬드의 채색이 향상되었고 불순물이 줄어든 것을 확인하였고 Raman을 통하여 1440cm<sup>-1</sup>의 흑연계 준안정상피크가 기존공정대비 줄어든 것을 확인하였다. TGA-DTA를 통해서도 기존공정 대비 더 효과적인 세정력을 보임을 확인하였다.

#### References

- [1] H. T. Hall, "Ultra-High Pressure Apparatus," *Rev. Sci. Instr.*, 31, 2, pp.125-131, 1960  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1716907>
- [2] R. T. Coelho, S. Yamada, D. K. Aspinwall, M. L. H. Wise, "The Application of Polycrystalline Diamond (PCD) Tool Materials When Drilling And Reaming Aluminium Based Alloys Including MMC," *Int. J. Mach. Tolls Manufact*, 35, 5, pp.761-774, 1995  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0890-6955\(95\)93044-7](http://dx.doi.org/10.1016/0890-6955(95)93044-7)
- [3] M. Wemer, R. Locher, "Growth and Application of Undoped and Doped Diamond Films," *Rep. Prog. Phys.*, 61, 12, pp.1665-1710, 1998  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/61/12/002>
- [4] A. K. Khachatryan, S. G. Aloyan, P. W. May, R. Sargsyan, V. A. Khachatryan, V. S. Baghdasaryan,

"Graphite-to-Diamond Transformation Induced by Ultrasound Cavitation," *Diam. Relat. Mater.*, 17, pp.931-936, 2008

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.112>

[5] Y. Shen, O. Song, "Property of the HPHT Diamonds Using Stack Cell and Zn Coating with Pressure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 49, 2, pp.167-172, 2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.2.167>

[6] Y. Zhang, C. Zang, H. Ma, Z. Liang, L. Zhou, S. Li, X. Jia, "HPHT synthesis of Large Sing Crystal Diamond Doped with High Nitrogen Concentration," *Diam. Relat. Mater.*, 17, pp.209-211, 2008

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2007.12.018>

[7] J. Q. Zhang, H. A. Ma, Y. P. Jiang, Z. Z. Liang, Y. Tian, X. Jia, "Effects of the Additive Boron on Diamond Crystals Synthesized in the System of Fe-Based Alloy and Carbon at HPHT." *Diam. Relat. Mater.*, 16, pp.283-287, 2007

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.005>

[8] Y. Wang, H. Kanda, "Growth of HPHT Diamonds in Alkali Halides: Possible Effects of Oxygen Contamination," *Diam. Relat. Mater.*, 7, pp.57-63, 1998

DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00183-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00183-0)

**송 오 성(Ohsung Song)**

[종신회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학박사)
- 1996년 3월 : NTT 기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU 기술팀

• 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

세라믹재료, 태양전지, 반도체재료, 자성재료, 주얼리소재

**송 정 호(Jeongho Song)**

[준회원]



- 2012년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

세라믹재료, 주얼리 소재

**이 지 현(Jeongho Song)**

[준회원]



- 2012년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학석사)

<관심분야>

세라믹재료, 주얼리 소재