

## Effect of hydrogenation surface modification on dispersion and nucleation density of nanodiamond seed particle

Byoung Su Choi, Hee Sung Jeon\*, Ji Hun Um, Sungu Hwang\*, Jin Kon Kim\* and Hyun Cho\*<sup>†</sup>

*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea*

*\*Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

(Received November 5, 2019)

(Revised December 4, 2019)

(Accepted December 5, 2019)

**Abstract** Two hydrogenation surface modifications, namely hydrogen atmosphere heat treatment and hydrogen plasma treatment, were found to lead to improved dispersion of nanodiamond (ND) seed particles and enhanced nucleation density for deposition of smooth ultrananocrystalline diamond (UNCD) film. After hydrogenation, the C-O and O-H surface functionalities on the surface of nanodiamond particles were converted to the C-H surface functionalities, and the Zeta potential was increased. As the degree of dispersion was improved, the size of nanodiamond aggregates decreased significantly and nucleation density increased dramatically. After hydrogen heat treatment at 600°C, average size of ND particles was greatly reduced from 3.5 μm to 34.5 nm and a very high nucleation of  $\sim 3.9 \times 10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup> was obtained for the seeded Si surface.

**Key words** Nanodiamond seed particle, Surface chemical modification, Hydrogenation, Dispersion, Nucleation density

## 수소화 표면 개질이 나노다이아몬드 seed 입자의 분산 및 핵형성 밀도에 미치는 영향

최병수, 전희성\*, 엄지훈, 황승구\*, 김진곤\*, 조현\*<sup>†</sup>

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 50463

\*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

(2019년 11월 5일 접수)

(2019년 12월 4일 심사완료)

(2019년 12월 5일 게재확정)

**요약** 수소 분위기 열처리 및 수소 플라즈마 처리의 두 가지 수소화 표면개질을 통해 나노다이아몬드 seed 입자의 분산 향상 및 평탄한 초미세 나노결정질 다이아몬드 박막증착을 위한 핵형성 밀도 향상을 확보하였다. 수소화 처리 이후 나노다이아몬드 입자 표면의 탄소-산소 및 산소-수소 결합기가 탄소-수소 결합기로 전환되는 화학적 표면개질이 진행되었고 Zeta 전위가 증가하였다. 분산도 향상에 따라 나노다이아몬드 응집체 크기가 현저하게 감소하였고 핵형성 밀도는 크게 증가하였다. 600°C, 수소분위기에서 열처리 이후 나노다이아몬드 평균 입자 크기가 3.5 μm에서 34.5 nm로 크게 감소하였고, seeding 된 Si 기판 표면에서  $\sim 3.9 \times 10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup>의 매우 높은 핵형성 밀도를 확보하였다.

### 1. 서론

수십 나노미터 이하의 크기를 가지는 미세한 다이아몬드 결정립이 치밀하게 배열된 초미세 나노결정질 다이아몬드(ultrananocrystalline diamond, UNCD) 박막은 다이아몬드 특유의 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 평탄한 표면특성도 동시에 활용할 수 있어서 다이아몬드 박막의

응용성을 크게 확장시켰다. 매우 평탄한 표면특성을 가진 UNCD는 우수한 기계적 강도, 화학적 불활성 및 내마모성, 우수한 마찰특성(tribological properties), 불순물 도핑을 통해 조정 가능한 전기적 특성 및 생체 적합성을 가져 MEMS/NEMS 소자, 전기화학적 전극재료 및 바이오 소자 등 광범위한 분야에 응용 가능하다[1-5].

비 다이아몬드 기판위에 증착된 고품질의 평탄한 UNCD 박막을 얻기 위해서는 증착 공정 이전의 전처리 공정에서 균일하고 미세한 결정핵 크기와 높은 핵형성 밀도(nucleation density)를 확보하는 것이 필수 선결 조건이

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

다. 현재까지 핵형성 밀도 향상을 위한 기판 표면의 기계적 처리를 포함한 다양한 전처리 공정 개발에 관한 연구가 진행되어 왔다[6,7]. UNCD 박막의 표면 조도는 나노다이아몬드 핵형성 밀도에 직접적인 영향을 받기 때문에 5 nm 이하의 미세한 코어 입자크기(core particle size)를 갖는 나노다이아몬드 seed 입자를 기판 표면에 높은 밀도로 균일하게 분산시켜야 한다. 이를 위해 나노다이아몬드 seed 입자를 DI water, 에탄올 또는 메탄올 등의 용매에 응집되지 않은 상태로 균일하게 분산시키는 것이 중요하다. 일반적으로 나노다이아몬드 seed 입자는 폭발법으로 제조된 detonation nanodiamond(DND)를 사용하는데 10 nm 이하의 매우 작은 코어 입자크기를 가지지만 입자 표면의 표면에너지가 높아 수백 나노미터에서 수 마이크로미터 크기로 쉽게 응집되는 문제가 발생한다. 나노다이아몬드 seed 입자의 탈 응집 및 분산 안정성 향상을 위해 초음파 처리법 등이 제안되었으나 나노다이아몬드 응집체(aggregates)는 Van der Waals 결합 뿐만 아니라 -C-O-C- 등의 공유 결합과 같은 강한 화학 결합도 형성하고 있어 균일하게 분산시키는 것이 매우 어렵다[8,9]. 따라서 나노다이아몬드 seed 입자의 응집현상을 효율적으로 제어할 수 있는 기술 개발이 매우 중요하다.

최근 열처리를 이용한 나노다이아몬드 흑연화 및 산화를 통해 극성 용매에 분산시키는 방법, 고에너지 볼밀링법에 강한 전단력을 도입한 응집체의 물리적 미세화 방법, 나노다이아몬드 입자의 불소화 처리 및 수소 플라즈마 처리와 같은 화학적 후처리를 통한 미세화 방법 등 응집현상을 제어하기 위한 집중적인 연구가 진행되어 왔다. 특히 나노다이아몬드 입자의 화학적 표면 개질(surface chemical modification)을 통해 응집성 완화를 통한 입자 미세화가 가능하며 분산 특성 또한 향상될 수 있다는 결과들이 보고되었다[10,11]. 본 연구에서는 폭발법으로 제조된 나노다이아몬드 seed 입자들의 응집성 완화를 통한 분산 특성 및 핵형성 밀도를 향상시키기 위하여 수소 플라즈마 처리 및 수소 분위기 열처리의 두 가지 수소화 표면개질을 적용하였다. 수소화 처리를 통한 화학적 표면 개질 후 나노다이아몬드 입자 표면의 화학적 작용기(chemical functionalities) 전환과 현저한 응집체 크기 감소를 확인하였다. 또한, 수소화 표면개질된 나노다이아몬드 seed 입자들을 사용한 seeding 이후 Si 기판 표면에서  $\sim 3.9 \times 10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup>의 매우 높은 핵생성 밀도를 확보하였다.

## 2. 실험 과정

본 연구에서는 3~5 nm의 코어 입자크기를 가지는 폭발

법으로 제조된 상용화 나노다이아몬드 분말(Nanostructured & Amorphous Materials Inc.)을 사용하였다. 나노다이아몬드 입자의 응집성 완화를 위한 화학적 표면개질, 즉 수소화 처리는 수소 분위기 열처리와 수소 플라즈마 처리의 두 가지 방법을 적용하였다. 수소 플라즈마 처리는 1 Torr 압력조건에서 고주파(Radio Frequency) 플라즈마를 이용하여 rf power 100~250 W 영역에서 30분간 진행하였다. 수소 분위기 열처리는 분위기로를 이용하여 수소 분위기, 400~700°C 온도 영역에서 5시간 동안 나노다이아몬드 분말을 열처리하였다. 먼저 수소화 표면개질 처리 전, 후 나노다이아몬드 분말의 표면 작용기 변화를 확인하기 위하여 KBr 분말과 혼합하여 pellet 형태로 제조한 후 적외선 분광 광도계(Fourier transformed infra-red spectroscopy, FT-IR; Spectrum GX) 분석을 진행하였다. 이후 수소화 표면개질을 진행하지 않은 나노다이아몬드 분말과 두 가지 수소화 표면개질을 진행한 분말을 DI water에 분산하고 30분 동안 초음파 처리를 한 다음 5000 rpm의 회전 속도로 30분 동안 원심분리를 진행하여 수용액 콜로이드를 준비하였다. 준비된 수용액 콜로이드 시편들의 dynamic light scattering(DLS) 분석을 통해 수소화 표면개질 처리 전, 후 Zeta 전위와 입자 크기분포를 비교하였다. Seeding 공정은 수소화 표면개질 전, 후의 나노다이아몬드 분말을 에탄올에 분산한 콜로이드 용액에  $2.5 \times 2.5$  cm<sup>2</sup> 크기의 p-형 (100) Si 기판을 침지한 후 30분 동안 초음파 처리를 통해 진행하였고, seeding된 기판 표면을 field effect scanning microscope (FE-SEM, Hitachi S4700)로 비교관찰하여 화학적 표면개질에 따른 핵생성 밀도 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1에 수소 플라즈마 처리, 수소 분위기 열처리의 두 가지 화학적 표면개질 전, 후 나노 다이아몬드 seed 분말 표면의 화학 결합특성을 FT-IR로 분석한 결과를 제시하였다. 수소화 처리 전 나노다이아몬드 seed 분말의 표면에서는 다이아몬드 특유의 C=C stretching bond (wave number  $\sim 1630$  cm<sup>-1</sup>)를 포함하여 O-H stretching bond (wave number  $\sim 2850\sim 2900$  cm<sup>-1</sup>)와 C-O stretching bond (wave number  $\sim 1100$  cm<sup>-1</sup>)에 해당하는 흡수 peak가 관찰되었다[12,13]. 반면에 수소화 처리 이후에는 C-O 결합과 O-H 결합에 해당하는 peak가 현저하게 감소하거나 소멸된 대신에 wave number  $\sim 2800\sim 2950$ ,  $1300\sim 1450$  cm<sup>-1</sup> 영역에서 C-H 결합에 기인한 흡수 peak들이 나타났음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 시도한 수소 플라즈마 처리, 수소 분위기 열처리의 두 가지 공정을 통해 나노다이아몬드 seed 입자 표면에

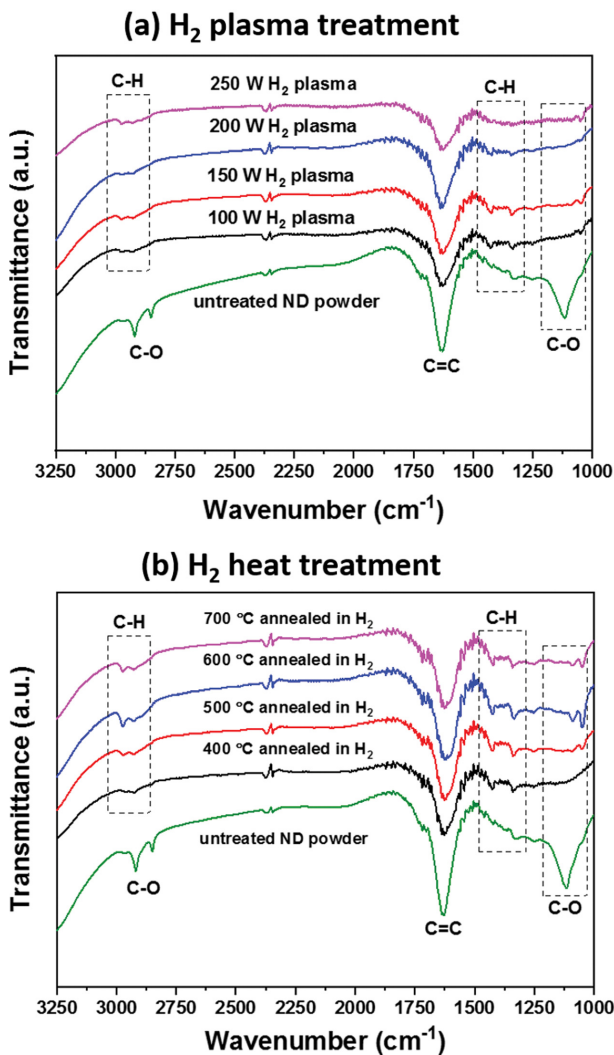


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) hydrogen plasma-treated and (b) hydrogen heat-treated nanodiamond particles.

C-H 결합이 형성되는 화학적 표면개질이 진행되었고, C-H 결합 peak 강도 비교를 통해 수소 분위기 열처리나 수소 플라즈마 처리보다 더 효율적인 수소화 표면개질 방법임을 확인할 수 있었다. 네 가지 열처리 조건들 중에서 600°C 조건에서 수소화 처리한 나노다이아몬드 seed 분말이 가장 높은 C-H 결합 peak 강도를 나타내었다.

Figure 2는 수소화 처리 전, 그리고 수소 분위기에서 열처리한 나노다이아몬드 입자를 각각 분산시킨 수용액 콜로이드 시편들의 Zeta 전위 측정 결과이다. 수소화 처리하지 않은 나노다이아몬드 seed 분말은 약 +0.2 mV의 적은 Zeta 전위값을 나타내었다. 이는 Fig. 1의 표면 결합특성 분석 결과에서 설명한 바와 같이 나노다이아몬드 입자 표면에 존재하는 카르복실기(-C(=O)-OH) 및 에스터기(-C(=O)-O-) 등의 작용기들에 의한 것으로 판단되며, 이러한 적은 Zeta 전위를 가지는 나노다이아몬드 분말은 강한 응집성을 나타내는 것으로 보고되었다[14]. 이러한

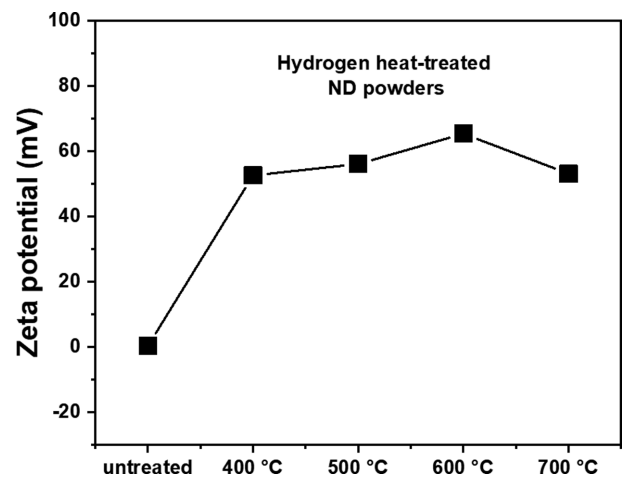


Fig. 2. Zeta potential of untreated and hydrogen heat-treated nanodiamond particles.

현상은 폭발법으로 제조된 상용화 나노다이아몬드 분말에서 전형적으로 관찰되는 것이다. 반면에 수소화 처리된 나노다이아몬드 seed 입자들은 이보다 상당히 높은 +52~65 mV 범위의 Zeta 전위를 나타내었다. 나노다이아몬드 표면에서 상당히 큰 positive Zeta 전위가 측정되는 것은 나노 다이아몬드 표면의 특성이  $sp^3$  결합성의 다이아몬드 표면에서  $sp^2$  결합성에 기인하는 그래파이트화된 표면(graphitic plane)으로 변화된 결과로 설명되고, Zeta 전위값이 +30 mV 이상이면 나노다이아몬드 입자들 간의 강한 반발력에 의해 분산 안정성이 매우 우수하다고 알려져 있다[15,16]. 이 결과로부터 수소 분위기 열처리에 의해 나노다이아몬드 입자의 분산성이 향상되었음을 알 수 있었다. 600°C, 수소 분위기에서 열처리된 나노다이아몬드 분말에서 +65.4 mV의 가장 높은 Zeta 전위가 측정되었다.

수소화 표면개질에 따른 나노다이아몬드 분말의 입자 크기 분포 변화를 DLS 분석으로 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 수소화 처리를 하지 않은 나노다이아몬드 분말은 약 3.5  $\mu\text{m}$ 의 상당히 조대한 평균 입자 크기를 나타내었는데, 이 값은 나노 다이아몬드 분말의 코어 입자 크기(core particle size)인 3~5 nm에 비해 최소 수 백 배 이상 증가한 수치이다. 화학적 표면개질을 진행하지 않은 나노다이아몬드 분말은 입자 표면의 높은 활성도에 기인한 강한 응집성을 가져 마이크로미터 스케일의 매우 큰 크기를 가지는 응집체(aggregate)를 형성함을 확인하였다. 또한 이러한 결과는 Fig. 2에 제시한 +0.2 mV의 Zeta 전위값과 일치하는 경향임을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 수소화 표면개질을 진행한 나노다이아몬드 분말 시편들은 수소화 처리 이전에 비해 현저하게 감소한 평균입자 크기를 나타내었다. 수소 분위기 열처리와 수소 플라즈마 처리를 진행한 나노다이아몬드 분말은 각

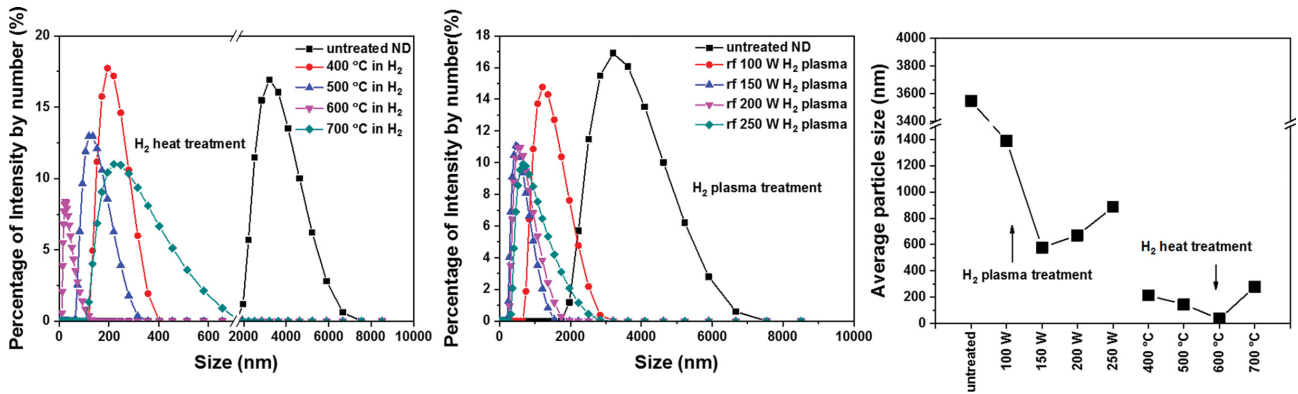


Fig. 3. Particle size distribution and average particle size of untreated, hydrogen heat-treated, and hydrogen plasma-treated nanodiamond particles.

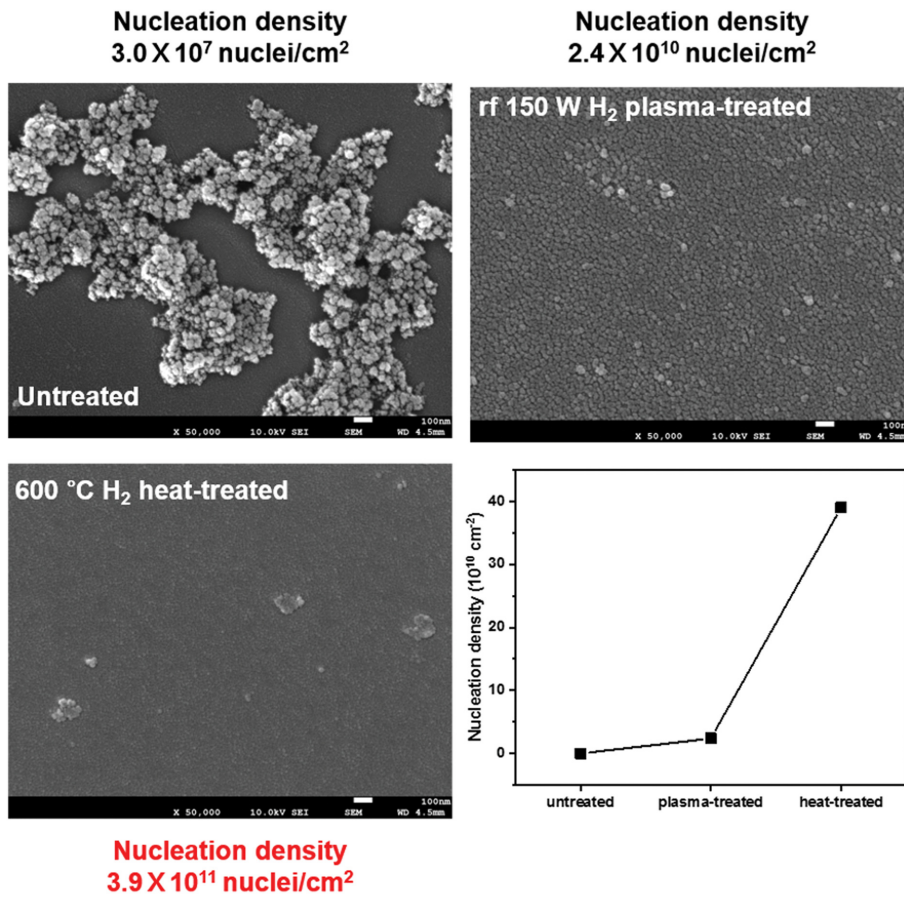


Fig. 4. SEM micrographs and nucleation density of Si substrates after seeding with untreated, hydrogen heat-treated, and hydrogen plasma-treated nanodiamond particles.

각 34.5 nm(온도 600°C)와 577.9 nm(rf power 150 W)의 최저 평균 입자크기를 나타내었다. Figure 1과 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 수소화 표면개질에 의해 나노다이아몬드 입자 표면의 탄소-산소(C-O) 결합기와 산소-수소(O-H) 결합기들이 탄소-수소(C-H) 결합기로 치환됨에 따라 증가한 Zeta 전위에 의한 분산 안정성 증가로 인해 응집체의 크기가 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 또한

최저 평균 입자크기 값들은 다양한 수소화 처리 조건들 중에서 가장 높은 Zeta 전위값이 얻어진 온도 온도 600°C와 rf power 150 W 조건들에서 측정되었다. 이 결과로부터 수소 분위기 열처리 및 수소 플라즈마 처리 공정으로 나노다이아몬드 입자의 응집성 제어가 가능하고, 수소 분위기 열처리가 수소 플라즈마 처리에 비해 나노다이아몬드 분말 미세화에 더 효율적인 표면개질 공정임을

확인하였다.

수소화 표면개질 처리하지 않은 나노다이아몬드 분말과 가장 낮은 평균 입자크기를 나타낸 조건 하에서 두 가지 수소화 처리를 각각 진행한 나노다이아몬드 분말을 초음파 처리법으로 에탄올에 분산시킨 콜로이드 용액에 Si 기판을 침지하여 seeding 공정을 진행하였다. Figure 4에 세 가지 콜로이드 용액 중에서 seeding이 완료된 Si 기판 표면들을 FE-SEM으로 관찰한 이미지를 비교하였다. 수소화 표면개질을 하지않은 나노다이아몬드 seed 입자들은 강한 응집성으로 인해 Si 기판 표면에 수백 나노미터에서 마이크로미터 범위의 크기를 가지는 거대한 응집체들이 Si 기판 표면에 균일하게 분산되지 않은 상태로 분포하고 있음을 확인할 수 있었고,  $\sim 3.0 \times 10^7$  nuclei/cm<sup>2</sup>의 가장 낮은 핵형성 밀도를 나타내었다. 이에 반해 rf 150 W 조건에서 수소 플라즈마 처리한 나노다이아몬드 seed 입자들은 Si 기판 표면에 약 30~50 nm 크기를 갖는 응집체로 수소화 처리 전 분말에 비해 더 균일하게 분포함을 알 수 있었다. 핵형성 밀도도 수소화 표면개질을 진행하지 않은 나노다이아몬드 분말에 비해 크게 향상된  $2.4 \times 10^{10}$  nuclei/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. 온도 600°C, 수소 분위기에서 열처리한 나노다이아몬드 입자들로 seeding 된 Si 기판 표면은  $\sim 20$  nm 이하의 미세한 크기를 갖는 나노다이아몬드 seed 입자들이 기판 전면에 걸쳐 매우 높은 밀도로 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었고,  $\sim 3.9 \times 10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup>의 가장 높은 핵형성 밀도를 얻을 수 있었다. 이 결과를 통해 본 연구에서 시도한 두 가지 수소화 표면개질이 나노다이아몬드 seed 입자의 강한 응집성을 완하시키는 동시에 평탄한 표면특성을 가지는 UNCD 박막증착을 위한 핵형성 밀도를 크게 향상시키는 효과를 나타냄을 확인하였다.

#### 4. 결 론

수소 분위기 열처리와 수소 플라즈마 처리의 두 가지 수소화 표면개질이 UNCD 박막 증착을 위한 seeding 공정에 사용하는 나노다이아몬드 seed 입자들의 분산도 및 seed 후 핵형성 밀도에 미치는 영향을 조사하였다. 두 가지 수소화 처리 공정 이후 나노다이아몬드 입자 표면의 탄소-산소, 산소-수소 결합기가 탄소-수소 결합기로 전환되는 화학적 표면개질이 진행됨에 따라 Zeta 전위값이 크게 증가하고 나노다이아몬드 응집체의 크기가 현저하게 감소함을 확인하였다. 또한, 응집성이 완화된 나노다이아몬드 분말을 사용하여 Si 기판 표면에 seeding 공정을 진행하였을 때 수소화 표면개질을 진행하지 않은 시편에 비해 크게 향상된 핵형성 밀도를 확보할 수 있었다. 두 가지 수소화 표면개질 방법들 중에서 수소 분위

기 열처리가 수소 플라즈마 처리보다 더 향상된 분산 및 핵형성 밀도를 얻을 수 있는 효율적인 수소화 처리 방법을 알 수 있었다. 600°C, 수소 분위기에서 열처리한 나노다이아몬드 분말로부터 +65.4 mV의 가장 높은 Zeta 전위, 약 100배의 응집체 크기 감소효과가 확인되었고, Si 기판 상에서  $\sim 3.9 \times 10^{11}$  nuclei/cm<sup>2</sup>의 가장 높은 핵형성 밀도를 확보하였다.

#### 감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] J. Hees, N. Heidrich, W. Pletschen, R.E. Sah, M. Wolfer, O.A. Williams, V. Lebedev, C.E. Nebel and O. Ambacher, "Piezoelectric actuated micro-resonators based on the growth of diamond on aluminum nitride thin films", *Nanotechnol.* 24 (2013) 025601.
- [2] N. Moldovan, O. Auciello, A.V. Sumant, J.A. Carlisle, R. Divan, D.M. Gruen, A.R. Krauss, D.C. Mancini, A. Jayatissa and J. Tucek, "Micromachining of ultrananocrystalline diamond", *Proc. SPIE.* 4557 (2001) 288.
- [3] M.W. Geis, N.N. Efremow, K.E. Krohn, J.C. Twichell, T.M. Lyszczarz, R. Kalish, J.A. Greer and M.D. Tabat, "A new surface electron-emission mechanism in diamond cathode", *Nature* 393 (1998) 431.
- [4] J. Cvacka, V. Quaiserova, J.W. Park, Y. Show, A. Muck, Jr. and G.M. Swain, "Boron-doped diamond microelectrodes for use in capillary electrophoresis with electrochemical detection", *Anal. Chem.* 75 (2003) 2678.
- [5] O. Auciello and A.V. Sumant, "Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD) films and application to multifunctional devices", *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 699.
- [6] H. Wakao, T. Abe and T. Takagi, "Effect of nitric acid treatment on adhesion of diamond thin film deposited on cemented carbide", *Surface Technol.* 617 (2010) 516.
- [7] M. Zhibin, W. Jianhua, W. Qingchong and W. Chuanxin, "Adhesion improvement of diamond films on cemented carbides with copper implant layer", *Thin Solid Films* 390 (2001) 104.
- [8] E. Osawa, "Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond", D.M. Gruen, O.A. Shenderova and Y.V. Alexander, Eds. (Springer, Berlin, 2005) p. 231.
- [9] A. Krueger, "The structure and reactivity of nanoscale diamond", *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1485.
- [10] P. Ascarelli and S. Fontana, "Similar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments", *Appl. Surf. Sci.* 64 (1993) 307.
- [11] S. Kamiya, N. Yoshida, Y. Tamura, M. Saka and H. Abe, "Enhancing nucleation density and adhesion of

- polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide”, *Surf. Coat. Technol.* 142 (2001) 738.
- [12] G.J. Lee, C.K. Kim, Y. Bae and C.K. Rhee, “Surface modification to improve hydrophobicity of detonation nanodiamond”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 5995.
- [13] Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou and M.Z. Wang, “Nanopolycrystalline diamond sintered from onion-like carbon”, *Mater. Character.* 60 (2009) 1257.
- [14] H.P. Boehm, “Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment”, *Carbon* 40 (2002) 145.
- [15] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech and P. Snares, “Characterization of instability of concentrated dispersions by a new optical analyzer: the TURBISCAN MA 1000”, *Colloids & Surf.* 152 (1999) 111.
- [16] L. Gines, S. Mandal, A.I. Ahmed, C.L. Cheng, M. Sow and O.A. Williams, “Positive zeta potential of nanodiamonds”, *Nanoscale* 9 (2017) 12549.