



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0114908
(43) 공개일자 2007년12월05일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0048542

(22) 출원일자 2006년05월30일

심사청구일자 2006년05월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김영근

서울 강남구 압구정2동 한양아파트 72-1109

이주현

서울 강남구 대치동 대치삼성아파트 103동 104호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권혁록, 이정순

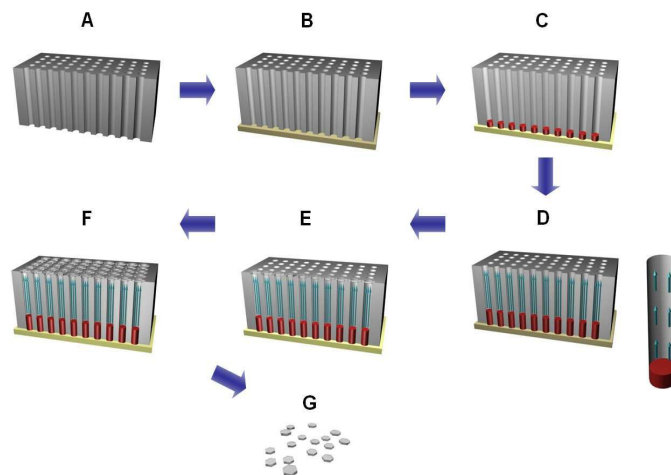
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 육각형의 나노 판상 다이아몬드 형성방법

(57) 요약

본 발명은 나노 판상 구조의 다이아몬드를 형성하는 방법에 관한 것으로, 특히 전기 화학적 방법을 사용하여 육각형(hexagonal)의 나노 판상 구조 다이아몬드를 형성하는 방법에 관한 것이며, 기존의 형성 방법 보다 균일한 두께와 크기를 가지는 나노 판상 구조의 다이아몬드를 합성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우준화

서울 성북구 안암동5가 1번지 외국인교원기숙사
W445호

류홍령

서울 성북구 안암동5가 외국인교원기숙사 W341호

조지웅

경기 의왕시 내손2동 670-15호

민지현

서울 관악구 신림10동 국제아파트 106-1401

특허청구의 범위

청구항 1

나노 판 다이아몬드 형성 방법에 있어서,
다수의 공극을 가지는 나노 틀을 제공하는 단계;
전기화학적 방법을 사용하여 상기 나노틀의 공극으로 나노 판 다이아몬드를 형성하는 단계; 및
상기 나노 틀을 제거하여 상기 나노 판 다이아몬드를 분리하는 단계를 포함하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전도체는 Au 임을 특징으로 하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 나노틀 제공 단계 다음에 상기 나노 판 다이아몬드 형성의 촉매 금속을 상기 나노틀에 증착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 촉매 금속은 Co, Ni, Fe 또는 Pt 중의 어느 하나임을 특징으로 하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 나노틀은 양극산화 알루미늄 나노틀임을 특징으로 하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법

청구항 6

나노 판 다이아몬드 형성 방법에 있어서,
다수의 공극을 가지는 나노 틀의 하단부에 전도체를 증착하는 단계;
전기화학적 방법을 사용하여 상기 나노틀의 공극으로 나노 판 다이아몬드를 형성하는 단계; 및
상기 나노 틀을 제거하여 상기 나노 판 다이아몬드를 분리하는 단계를 포함하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 나노 판상 구조의 다이아몬드를 형성 방법에 관한 것으로, 특히 전기 화학적 방법을 사용하여 육각형(hexagonal) 나노 판상 구조 다이아몬드를 형성하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 다이아몬드는 극고강도(extreme hardness), 저열팽창계수(low thermal expansion coefficient), 고열전도도(high thermal conductivity), 뛰어난 전기적 성질(excellent electrical properties), 화학적 불활성(chemical inertness), 생물학적 친화성(biological compatibility), 저마찰성(low friction), 내구성(wear resistance), 음전자친화성(negative electron affinity) 및 광학적 투명성(optical transparency)과 같은 넓

은 범위의 우수한 성질을 가지기 때문에 다양한 응용 처에 사용되는 특이한 재료이다.

- <9> 즉, 다이아몬드는 여러 분야에서 그 적용분야를 가지며, 다이아몬드의 강도를 사용하기 위해 다이아몬드 코팅을 이용한 단단한 구조체의 합성, 다이아몬드가 가지는 전기적인 특성과 회로적인 성질을 이용한 전자 산업에의 적용, 기존에 사용되었던 트랜지스터에 다이아몬드를 적용하는 연구, 감지(sensor)물질에 적용될 수 있는 가능성을 타진하는 연구, 태양전지(solar cell)에 적용할 수 있는 가능성을 타진하는 연구 등이 행해지고 있어서, 그 적용분야는 앞으로 점차로 확대될 것이다.
- <10> 또한, 생체적합성 원자인 탄소(carbon)를 생체적합용 재료로써 생체감지(bio-sensor)의 기본이 되는 기관재료로써의 가능성 연구 등 많은 분야에서 나노 결정의 다이아몬드 (diamond nanocrystal)를 이용한 연구가 진행되고 있다. 이러한 바이오분야는 특히 최근에 각광을 받고 있다.
- <11> 이는 현재의 생물학적 적용분야(biological application)에서 가장 주목 받고 있는 주제가 미세 전자공정과 생체적합성사이에서 모두 적용 될 수 있는 물질을 찾는 것에 연유한다. 기존에 사용되었던 물질, 실리콘, 유리, 금(Si, glass, Au)과 같은 물질들은 미세 전자공정과 생체적합성 사이에서 한쪽만을 만족할 수 있는 물질들이거나, 그 경계면에 위치하고 있어서, 재료의 생물학적 적용이 어렵다. 그런데, 다이아몬드를 사용하면, 좋은 전자적인 성질과 동시에 생체적합성을 만족하는 물질이 될 수 있기 때문에 즉, 다시 말하면 지금까지 재료들이 가지고 있는 한계를 극복할 수 있는 물질이기 때문에 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <12> 2003년 미국의 Robert J. Hamers 팀은 결정질의 나노다이아몬드 박막을 사용하여 안정되고 생물학적으로 활성화(active)된 기관을 바탕으로 DNA를 수정하는 방법을 Nature Materials에 발표하였다. 바이오 센서에 이용될 이 기술은 다이아몬드를 바탕으로 제조되었다는데 큰 의의가 있다. 바이오센서 세계 시장규모는 2001년 19억 달러에서 2011년 43억 달러 규모를 형성할 것으로 예상되며 2011년에는 성장률이 9.4%로 예상되고 있다 (출처: Frost& Sullivan, World Biosensors Market, 2005. 4). 바이오칩 시장 역시 2003년 전체 시장은 10억달러로 파악되고 있으며, 2007년까지 약 33%씩 성장하여 30억달러에 이를 것으로 전망되고 있다 (출처: Global Industry Analysis Inc. "Biochips", 2004). 이처럼 점차로 성장되는 바이오 시장에서 다이아몬드만의 특성을 살려서 기본바탕이 되는 기관으로 사용될 수 있다면 그 시장성은 상상을 초월할 것으로 보인다.
- <13> 다이아몬드는 이러한 중요한 성질을 가지는 재료이나 자연에서 얻을 수 있는 양이 한정되어 있기 때문에 다이아몬드를 합성하기(synthesize) 위한 연구들이 있어 왔다. 고압 고온 성장법(High-Pressure-High-Temperature: HPHT) 및 화학증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD)으로 동상(homo-epitaxial) 및 이종 에피택시(hetero-epitaxial) 성장시키는 방법이 있다.
- <14> 미국, 영국, 일본을 선두로 많은 연구들이 탄소를 바탕으로 한 다이아몬드와 DLC(diamond-like carbon)에 대한 합성방법과 그 응용의 상용화에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 판상 구조를 갖는 다이아몬드를 합성하는 방법으로는, Journal of Materials Research, Hou-Guang Chen, Li Chang, Vols. 20, No. 3, 703~711 (2005)에 기재되어 있는 방법으로, 독특한 형태를 가지는 다이아몬드 판상구조를 마이크로와 플라즈마 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 다결정 다이아몬드 판위에 Ni을 코팅시킨 뒤에 합성하는 방법이 있다.
- <15> 또한, Nature, Mamoru Yoshimoto, Kenji Yoshida, Hideaki Maruta, Yoshiko Hishitani, Hideomi Koinuma, Shigeru Nishio, Masato Kakihana, Takeshi Tachibana, Vols. 399, pp. 340~342 (1999)에 기재되어 있는 방법과 같이 사파이어 판위에 산화분위기에서 진공증착의 방법을 사용하여 에피택셜 성장을 시키는 방법이 있다.
- <16> 그러나 이러한 대부분의 합성 방법은 고온의 열처리를 수반한 화학 기상 증착법(CVD)을 사용한다. 고온의 열처리를 필요로 하기 때문에 합성 과정이 복잡해지며 비용 또한 증가하는 문제가 있다.
- <17> 따라서 고온의 처리과정을 거칠 필요가 없으므로 간편하게 그리고 가격경쟁력이 있는 다이아몬드를 합성할 수 있는 다이아몬드 형성방법이 요구된다.
- <18> 또한, 산업에 응용되기에 적당하기 위하여 보다 균일한 표면, 두께, 크기 및 모양의 나노 판 형태의 다이아몬드 형성 방법이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <19> 본 발명의 목적은 고온의 열처리가 필요하지 않은 다이아몬드 형성 방법을 제공하고자 한다.
- <20> 본 발명의 다른 목적은 균일한 표면, 두께 크기 및 모양의 나노 판 형태의 다이아몬드를 형성하는 방법을 제공

하고자 한다.

<21> 이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 다수의 공극을 가지는 나노 틀을 제공하는 단계, 전기화학적 방법을 사용하여 상기 나노틀의 공극으로 나노 판 다이아몬드를 형성하는 단계 및 상기 나노 틀을 제거하여 상기 나노 판 다이아몬드를 분리하는 단계를 포함하는 나노 판 다이아몬드 형성 방법을 제공한다.

<22> 또한, 이외에 이러한 나노 판 형태의 다이아몬드 형성방법과 다른 실시 예, 또는 구성요소의 변경, 추가 등에 의한 다른 실시 예의 제공이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

<23> 본 발명은 전기화학적 방법인 전기증착 방법을 사용하여 육각형 형태의 나노판상 구조 다이아몬드를 합성하는 방법에 관한 것이다.

<24> 본 발명에서는 나노틀(nanotemplate)을 사용하여 전기화학적(electrochemical) 방법으로 나노 다이아몬드를 에피탁셀(epitaxial) 성장시킨다. 이러한 나노 다이아몬드는 나노 크기이기 때문에 벌크 다이아몬드와는 다른 특징적인 성질을 나타낸다.

<25> 본 발명은 양극 산화 알루미늄(AAO; Anodized Aluminum Oxide)을 사용하여 전기화학적인 방법인 전착법(electrodeposition, 전기도금 이라고도 함)을 사용한다.

<26> 본 발명은 다이아몬드의 전구체로서 수용액 상태의 탄소 전구체 (CH_3CN , acetonitrile) 및 지방족 탄화수소 유도체(에탄올, 메탄올 등)를 사용한다.

<27> 또한, 양극산화알루미늄(AAO) 나노 틀은 균일한 크기의 공극(크기: 1 ~ 1,000 nm)을 가지며, Co, Ni, Fe, Pt 등을 촉매 금속으로 사용하였다.

<28> 이하에서 본 발명이 전기화학적인 방법을 사용하여 1 - 1,000 nm의 다양한 공극 크기를 갖는 양극산화알루미늄(AAO) 나노틀(nanotemplate) 상에 육각형의 나노 판상 구조의 다이아몬드를 형성하는 방법을 기술한다.

<29> 도 1은 본 발명에 따라 나노 판상 다이아몬드를 형성하는 과정을 나타내는 도면이다.

<30> 도 1의 A는 나노틀(nanotemplate)을 나타낸다. 나노틀로는 양극산화 알루미늄(AAO: Anodic Aluminum Oxide) 나노틀 또는 고분자 나노틀을 사용한다.

<31> 양극산화알루미늄 나노틀은 다수의 공극을 가지며, 본 발명에서는 형성할 다이아몬드의 크기에 따라 1 - 1,000 nm의 공극 크기를 갖는 나노 틀을 사용한다. 여기서는 200 nm 크기의 공극을 가지는 비정질 양극 산화 알루미늄 나노틀을 사용하는 경우를 도시한다.

<32> 도 B는 양극산화알루미늄 나노틀에 전극으로 사용하기 위하여 전도체를 증착한 것을 나타낸다. 본 발명에서는 양극산화알루미늄 나노틀 하단부에 전도체인 Au를 코팅한다. 증착 두께는 200 nm 정도이다. 증착방법은 열 증착법(thermal evaporation) 으로 양극 산화 알루미늄 나노틀의 밑면에 금(Au) 막을 형성한 것을 나타낸다. 이 금 막은 전기도금시 음극 전극 역할을 한다. 금 이외에 전기를 통하는 금속 및 인듐-주석 산화물(indium-tin oxide) 같은 전도성 물질을 음극 전극으로 사용할 수 있다.

<33> 다음에 도 1의 C로 표시되어 있는 도면은 양극 산화 알루미늄 나노틀의 공극 각각에 증착된 Au 위에 Co, Ni, Fe 또는 Pt 등의 금속 나노선을 균일하게 전기도금 방법(electrodeposition)을 사용하여 형성한 것을 나타낸다. 여기서는 다이아몬드 형성의 촉매물질인 Co 나노봉(nanorods)을 Au상에 전착한다(electrodeposited).

<34> 다음에는 도 1의 D로 표시되어 있는 공정으로, 다이아몬드를 형성하기 시작하는 공정을 나타낸다. 다이아몬드를 형성하는 전구체(precursor) 물질로 탄소를 기본으로 한 수용액을 사용한다. 전구체 물질로는 아세토나이트릴(CH_3CN , Acetonitrile) 및 지방족 탄화수소 유도체(에탄올, 메탄올 등)를 첨가한다. 다음에, 직류로 0 - 50 V의 전압을 유지하며 일정 시간 전류를 흘려준다. 또는 일정시간동안 0~20mA 전류를 유지하여 공급하는 방법을 사용할 수 있다. 여기에서 나노틀의 공극들이 일정한 전류를 공급해 주는 통로 역할을 한다. D 도면 옆의 하나의 공극을 나타내는 도면 내부의 화살표는 전류를 나타낸다.

<35> 도 1의 E는 양극 산화 알루미늄 나노틀의 공극 사이에 육각형의 다이아몬드가 형성되는 것을 나타내는 도면이다. 탄소의 전구체(precursor) 물질로 아세토나이트릴(CH_3CN , Acetonitrile)을 사용한다. 또는 지방족 탄화수소 유도체(에탄올, 메탄올 등)를 사용하는 것도 가능하다. 여기서 전기 도금은 15 V 전압이 걸려있는 상

태에서 양극과 음극간 거리는 0.5cm로 한다.

- <36> 도 1의 F는 양극산화 알루미늄 나노 튜브의 공극 전체에 육각형의 다이아몬드가 형성되는 것을 나타내는 도면이다. 전기 도금 시간은 3시간 정도로 하며, 다이아몬드 형성이 완료된다.
- <37> 도 1의 G는 양극산화 알루미늄 나노 튜브를 NaOH 1 M의 용액을 사용하여 녹여 순수한 육각형 다이아몬드 나노 판들을 분리한 것을 나타내는 도면이다. 개별의 다이아몬드를 얻기 위하여, 양극산화 나노 튜브를 상온에서 1시간동안 1 M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 사용하여 녹여주면, 순수한 육각형 다이아몬드 나노 판들을 분리할 수 있다. 다음에는 초음파 진동(ultrasonic)을 사용하여 다이아몬드 나노 판을 분리한다. 이렇게 하여 육각형 형태의 나노 판 다이아몬드를 형성할 수 있다.
- <38> 이 방법은 공정이 간단하고, 제조비용이 저렴할 뿐 아니라, 우수한 재현성을 갖는다. 그리고 무엇보다도 다이아몬드 나노 판의 크기 제어가 쉽다는 것이다. 나노 판의 직경은 공극의 크기가 다른 양극 산화 알루미늄 나노 튜브를 사용함으로써 제어가 가능하고, 나노 판의 두께는 전기 도금 시간을 변경함으로써 제어 가능하다.
- <39> 이렇게 형성한 나노판 다이아몬드를 라만 분광법(Raman spectroscopy)으로 분석하면 1368 cm 에서 피크를 보이며, 이는 sp^3 결합을 가지는 다이아몬드임을 나타낸다.
- <40> 도 2는 본 발명에 따라 형성한 육각형 형태의 나노 판상 다이아몬드의 투과전자현미경 사진이다. 이 사진을 통하여 육각형 다이아몬드임을 확인할 수 있다.
- <41> 도 3은 본 발명에 따라 형성한 다수의 균일하게 성장한 육각형 형태의 나노 판상 다이아몬드를 나타내며, 좌측 상단에 삽입된 그림은 독립된 하나의 육각형 다이아몬드 나노 판의 각 면의 방위(direction)를 표시하는 다이아몬드 단결정의 투과전자 현미경 사진이다. 여기에서 육각형 다이아몬드 판상구조는 매우 균일하게 성장된 다이아몬드 단결정의 육각 면들을 보여주고 있다. 좌측 상단에 나타나는 독립된 하나의 육각형 다이아몬드 나노 판은, 각 면의 방위(direction)가 표시하고 있다. 윗면이나 아랫면은 <111> 방위(direction)를 가리키고 육각의 각면은 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 방위로서 바깥쪽 옆면을 구성하고 있음을 보여준다,
- <42> 도 4는 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드 전자회절 패턴을 나타내는 것으로 다이아몬드가 단결정으로 성장되었음을 나타내는 사진이다. 즉, 육각 다이아몬드 판상구조의 선택면 전자회절(selected area electron diffraction) 패턴으로, 여기서 잘 구분되어 정렬해있는 뚜렷한 회절점(diffraction spot)들은 도 2의 다이아몬드가 단결정으로 성장되었음을 나타낸다.
- <43> 도 5는 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드 격자 구조를 나타내며, (111)면에 대해서 각 옆면이 30도의 각도를 가지며, 주름의 간격(fringe spacing)은 0.28 nm임을 나타내는 고분해능 전자현미경 사진이다. 즉, 고분해능 투과전자현미경(high resolution TEM)으로 본 각 면의 결정학적 관계인 격자구조를 보여주며, (111)면에 대해서 각 옆면이 30도의 각도를 갖고 투영되었으며, 주름의 간격(fringe spacing)은 0.28 nm임을 알 수 있다.
- <44> 도 6은 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드의 고분해능 전자현미경 사진 및 우측 상단의 [111] 투영격자의 푸리에 변환(Fourier transformation) 패턴 을 나타내는 사진이다. 사진은 고분해능 전자현미경 사진이며, 우측 상단의 [111] 투영격자의 푸리에 변환(Fourier transformation) 패턴은 육각형태의 무늬를 갖고 배열하는 것을 알 수 있으며, 이는 도 4에서 나타난 주름 간격 0.28 nm와 일치한다. 또한 2차 반사(reflections)로 구분이 가능한 6축의 대칭성(six-axis symmetry)을 나타낸다.
- <45> 위에서 언급한 바와 같이 표면, 크기, 두께 및 모양의 균일한 분포와 단결정을 갖는 다이아몬드 나노 판을 형성함으로써 다이아몬드의 기계적, 표면적, 물리화학적, 생물학적, 광학적 성질 또는 전자적인 성질을 이용한 산업에 응용이 보다 용이해질 것으로 상된다.
- <46> 한편, 본 발명의 상세한 설명에서 바람직한 실시 예 등을 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

발명의 효과

- <47> 본 발명에 따라 전기 화학적 방법을 사용하여 육각형 형태의 나노판상 구조 다이아몬드를 합성함으로써, 즉, 고온의 열처리가 필요하지 않은 전기화학을 이용한 방법으로 간편하고 저비용의 합성방법을 제공할 수 있다. 또

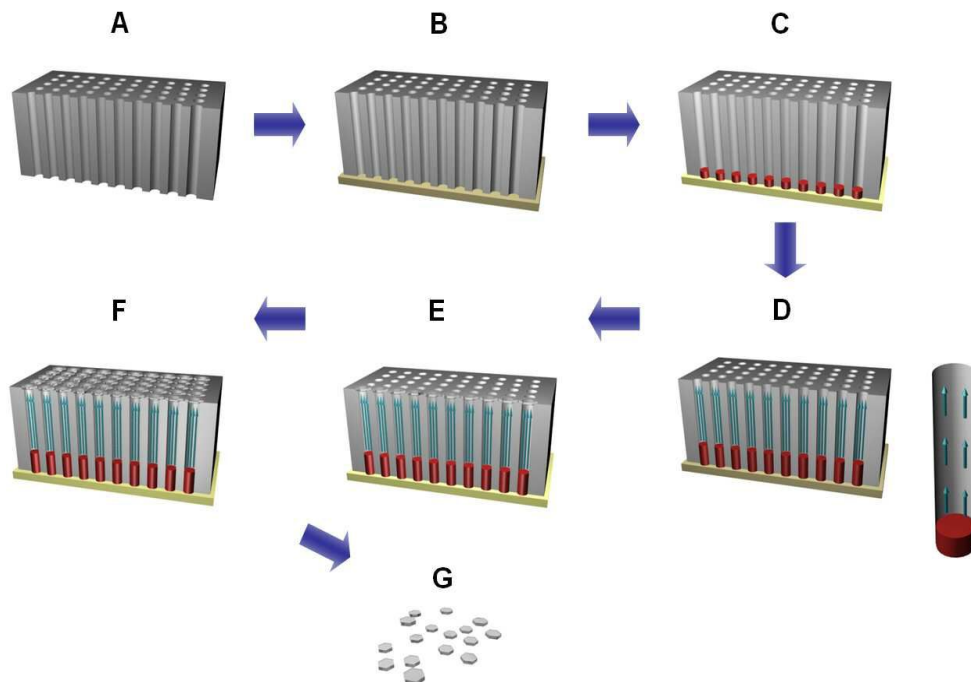
한, 기존의 다이아몬드 합성 방법 보다 균일한 표면, 두께, 크기 및 모양을 가지는 나노판상 구조의 다이아몬드를 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

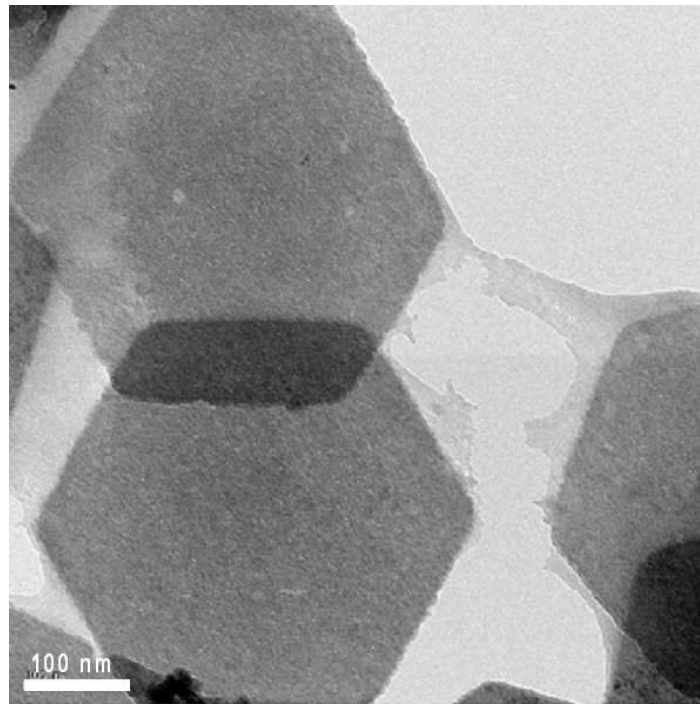
- <1> 도 1은 본 발명에 따라 나노 판상 다이아몬드를 형성하는 과정을 나타내는 도면,
- <2> 도 2는 본 발명에 따라 형성한 육각형 형태의 나노 판상 다이아몬드의 투과전자현미경 사진,
- <3> 도 3은 본 발명에 따라 형성한 다수의 균일하게 성장한 육각형 형태의 나노 판상 다이아몬드를 나타내며, 좌측 상단에 삽입된 그림은 독립된 하나의 육각형 다이아몬드 나노 판의 각 면의 방위(direction)를 표시하는 다이아몬드 단결정의 투과전자 현미경 사진,
- <4> 도 4는 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드 전자회절 패턴을 나타내는 것으로 다이아몬드가 단결정으로 성장되었음을 나타내는 사진,
- <5> 도 5는 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드 격자 구조를 나타내며, (111)면에 대해서 각 옆면이 30도의 각도를 가지며, 주름의 간격(fringe spacing)은 0.28 nm임을 나타내는 고분해능 전자현미경 사진,
- <6> 도 6은 본 발명에 따라 형성한 육각형 나노 판상 구조의 다이아몬드의 분해능 전자현미경 사진 및 우측 상단의 [111] 투영격자의 푸리에 변환(Fourier transformation) 패턴 을 나타내는 사진.

도면

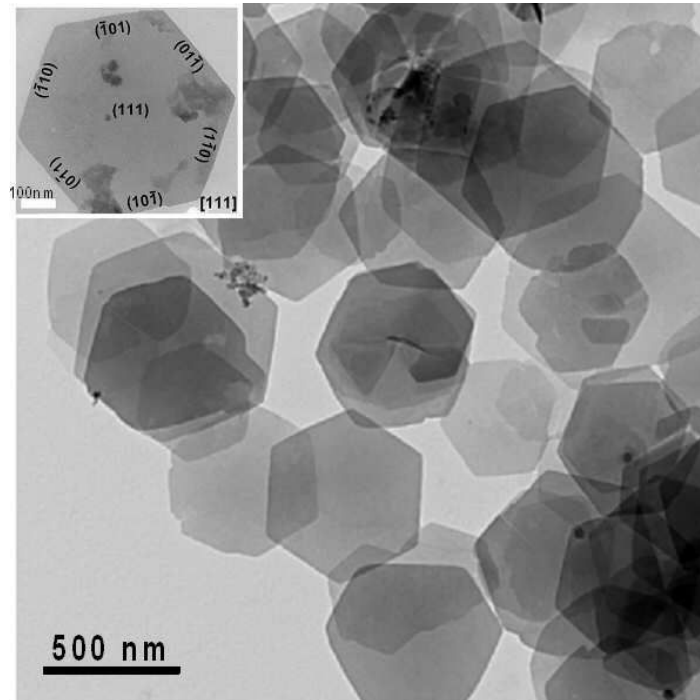
도면1



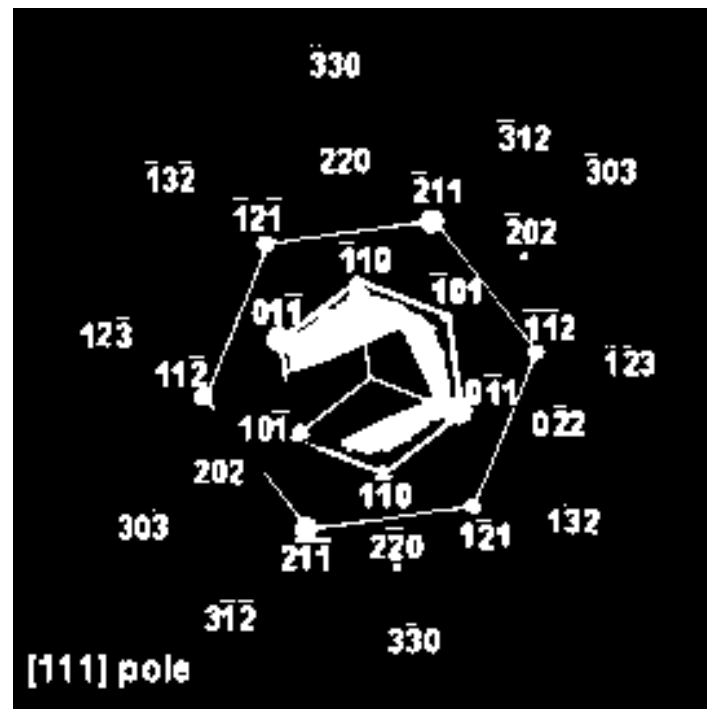
도면2



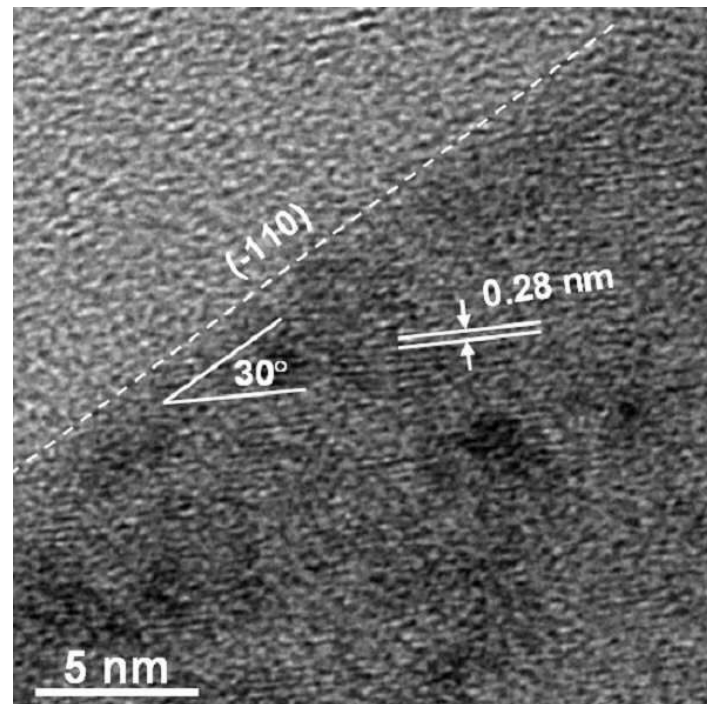
도면3



도면4



도면5



도면6

