

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0156292

(43) 공개일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 9/10 (2006.01) C01B 32/26 (2017.01)

C30B 19/02 (2006.01) C30B 29/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 9/10 (2013.01)

C01B 32/26 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2024-0035196

(22) 출원일자 2024년03월13일

심사청구일자 2024년03월13일

(30) 우선권주장

1020230052752 2023년04월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

기초과학연구원

대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

로드니 루오프

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

다 루오

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

공연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 플러스

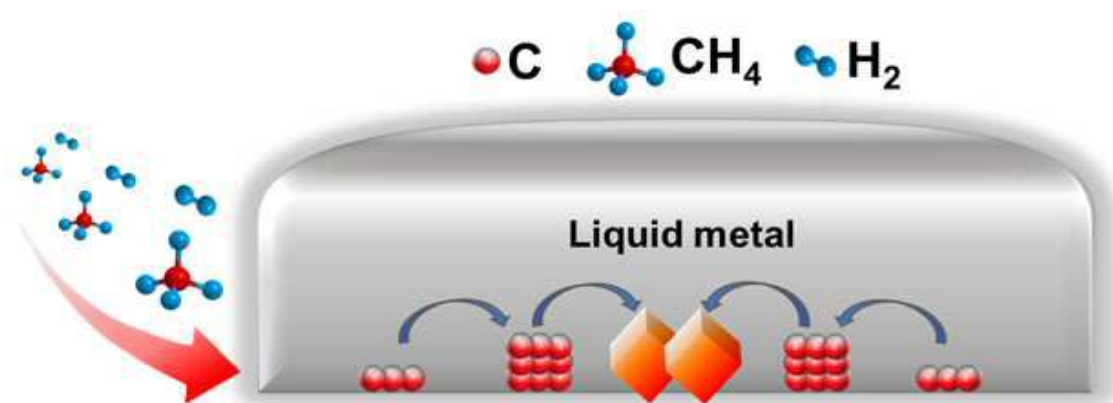
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 다이아몬드의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 종래기술보다 저압의 조건 하에서 다이아몬드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로 상기 다이아몬드의 제조방법은 (a) 금속계 혼합물을 가열하는 단계 및 (b) 상기 금속계 혼합물과 탄화수소 가스를 접촉시켜 다이아몬드를 성장시키는 단계를 포함하고, 상기 금속계 혼합물은 용융점이 500℃ 이하인 액체 금속; 및 전이 금속, 준금속 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나의 금속;을 포함하며, 상기 어느 하나의 금속은 상기 액체 금속과 상이한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 19/02 (2013.01)

C30B 29/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711170996
과제번호	IBS-R019-D1-2023-A00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	기초과학연구원
연구사업명	캠퍼스연구단 연구사업
연구과제명	새로운 탄소동소체의 디자인, 합성 및 특성 분석 (11/11)
과제수행기관명	기초과학연구원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 금속계 혼합물을 가열하는 단계 및
(b) 상기 금속계 혼합물과 탄화수소 가스를 접촉시켜 다이아몬드를 성장시키는 단계를 포함하고,
상기 금속계 혼합물은 용융점이 500℃ 이하인 액체 금속; 및
전이금속, 준금속 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나의 금속;을 포함하며,
상기 어느 하나의 금속은 상기 액체 금속과 상이한 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 가열은 1000 내지 1500℃의 온도범위에서 1 내지 20℃/초의 속도로 수행되는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 상압에서 수행되는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 (b) 단계는 30분 이상 수행되는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 액체 금속은 용융점이 100℃ 이하인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 액체 금속은 Ga(갈륨), In(인듐), Sn(주석), Pb(납), Hg(수은) 및 Bi(비스무트)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 액체 금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 60 atom% 이상 포함되는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 전이 금속은 7족 내지 11족에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 전이 금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈

(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 란타넘(La), 란타넘(La), 루테튬(Lu), 악티늄(Ac) 및 로렌슘(Lr)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전이 금속은 액체 금속 100 원자수에 대하여 5 내지 50 원자수로 포함되는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 준금속은 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 준금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 0.01 atom% 이상 포함되는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속계 혼합물은 Ga, Ni, Fe 및 Si를 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 Ni 대 Fe의 원자수 비율은 0.5 내지 2 : 1을 만족하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 탄화수소 가스는 C1-5 탄화수소 가스를 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 탄화수소 가스는 수소 가스를 더 포함하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 C1-5 탄화수소 가스 대 수소 가스의 유량비는 1 내지 50 : 100인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 기재 상에 상기 금속계 혼합물을 위치시켜 가열하는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 기재는 흑연, 실리콘 카바이드 및 질화 붕소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 다이

아몬드의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 흑연은 라만 스펙트럼에서 구한 I_D/I_G 값이 0.9 미만이고,

상기 I_D 는 $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 D 밴드의 피크 강도(a.u.)이고 I_G 는 $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G 밴드의 피크 강도(a.u.)인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는 탄소계 가열로에 의해 가열하는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 금속계 혼합물의 계면에서 다이아몬드가 성장하는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후, 상기 금속계 혼합물을 고체화하고 다이아몬드를 회수하는 단계를 더 수행하는 것인 다이아몬드의 제조방법.

청구항 24

용융점이 500°C 이하인 액체 금속, 전이금속 및 준금속을 포함한 촉매로,

상기 전이금속 및 준금속은 서로 독립적으로 상기 액체 금속과 상이한 금속이며,

상기 촉매는 1000°C 이상에서 가열된 합금인 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 액체 금속은 용융점이 100°C 이하인 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 액체 금속은 전체 원자수에 대하여 60 atom% 이상 포함되는 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 전이 금속은 7족 내지 11족에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 28

제24항에 있어서,

상기 전이 금속은 액체 금속 100 원자수에 대하여 5 내지 50 원자수로 포함되는 것인 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 29

제24항에 있어서,

상기 준금속은 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 30

제24항에 있어서,

상기 준금속은 전체 원자수에 대하여 0.01 atom% 이상 포함되는 것인 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 31

제24항에 있어서,

Ga, Ni, Fe 및 Si를 포함하는 다이아몬드 제조용 촉매.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 Ni 대 Fe의 원자수 비율은 0.5 내지 2 :1을 만족하는 다이아몬드의 제조방법.

청구항 33

제1항 내지 제23항 중에서 선택되는 어느 한 항의 다이아몬드의 제조방법에 따라 제조된 다이아몬드.

청구항 34

제33항에 있어서,

2차원 XRD 패턴에서 (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 테바이 링이 관찰되는 것인 다이아몬드.

청구항 35

제33항에 있어서,

라만 스펙트럼에서 $1330 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 피크 반치폭(FWHM, full width at half maximum)은 20 cm^{-1} 미만인 다이아몬드

청구항 36

제33항에 있어서,

광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼 분석 결과, 735 내지 740nm에서의 피크를 갖는 다이아몬드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 종래기술보다 저압의 조건 하에서 다이아몬드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다이아몬드는 그 탁월한 물리적, 화학적 성질로 인해 산업, 과학 연구, 보석류 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 다이아몬드의 경도, 열 전도성, 광학적 특성은 반도체, 절삭 도구, 광학 장치 및 양자 컴퓨팅과 같은 고급 기술 응용 분야에서 매우 중요하다. 이러한 다이아몬드를 합성하는 방법에는 크게 화학 기상 증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 방법과 고압 고온(High Pressure High Temperature, HPHT) 방법이 있다.

[0003] CVD 방법은 가스 상태의 탄소 원자가 기판 위에 다이아몬드 필름 형태로 증착되는 과정을 포함하며, 다양한 형태의 다이아몬드 성장이 가능하다. CVD 공정은 플라즈마를 이용한 CVD, 열을 이용한 CVD(핫-필라멘트 CVD), 반응성 기상 증착 등 다양한 변형을 포함한다.

- [0004] HPHT 방법은 자연 다이아몬드의 형성 조건을 모방하여, 탄소를 고압 고온 환경에서 다이아몬드로 변환시키는 과정이다. 이 방법은 주로 대형 다이아몬드 결정의 생산에 사용되며, 주로 산업용 다이아몬드 제조에 활용된다.
- [0005] 그러나 이러한 전통적인 합성 방법은 고온, 고압, 또는 복잡한 장비와 긴 성장 시간을 요구하는 경우가 많아, 제조 비용이 상대적으로 높고, 특정 응용 분야에 대한 다이아몬드의 사용을 제한할 수 있다. 따라서, 새로운 다이아몬드의 제조방법의 개발은 다이아몬드의 상업적, 과학적 응용 가능성을 확장하는 데 중요한 도전 과제이다.
- [0006] 따라서, 저온 또는 저압 등의 마일드한 조건에서 간단한 장비만으로 다이아몬드를 제조하여 경제성을 현저히 개선시킨 다이아몬드의 제조방법에 대한 연구개발이 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 개시는 상압에서 수행가능한 다이아몬드의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 (a) 금속계 혼합물을 가열하는 단계 및 (b) 상기 금속계 혼합물과 탄화수소 가스를 접촉시켜 다이아몬드를 성장시키는 단계를 포함하고, 상기 금속계 혼합물은 용융점이 500℃ 이하인 액체 금속; 및 전이금속, 준금속 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나의 금속;을 포함하며 상기 어느 하나의 금속은 상기 액체 금속과 상이한 것인 다이아몬드의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 일 구현예에 따라, 상기 가열은 1000 내지 1500℃의 온도범위에서 1 내지 20℃/초의 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0010] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계는 상압에서 수행될 수 있다.
- [0011] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계는 30분 이상 수행되는 것일 수 있다.
- [0012] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 용융점이 100℃ 이하일 수 있다.
- [0013] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 Ga(갈륨), In(인듐), Sn(주석), Pb(납), Hg(수은) 및 Bi(비스무트) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0014] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 60 atom% 이상 포함될 수 있다.
- [0015] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 7족 내지 11족에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 마나듐(V), 크롬(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 란타넘(La), 란타넘(La), 루테튬(Lu), 악티늄(Ac) 및 로렌슘(Lr) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0017] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 액체 금속 100 원자수에 대하여 5 내지 50 원자수로 포함될 수 있다.
- [0018] 일 구현예에 따라, 상기 준금속은 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0019] 일 구현예에 따라, 상기 준금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 0.01 atom% 이상 포함될 수 있다.
- [0020] 일 구현예에 따라, 상기 금속계 혼합물은 Ga, Ni, Fe 및 Si를 포함할 수 있다.
- [0021] 일 구현예에 따라, 상기 Ni 대 Fe의 원자수 비율은 0.5 내지 2 : 1을 만족할 수 있다.
- [0022] 일 구현예에 따라, 상기 탄화수소 가스는 C1-5 탄화수소 가스를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따라, 상기 탄화수소 가스는 수소 가스를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 따라, 상기 C1-5 탄화수소 가스 대 수소 가스의 유량비는 1 내지 50 : 100일 수 있다.
- [0025] 일 구현예에 따라, 상기 (a) 단계는 기재 상에 상기 금속계 혼합물을 위치시켜 가열할 수 있다.

- [0026] 일 구현예에 따라, 상기 기재는 상기 기재는 흑연, 실리콘 카바이드 및 질화 붕소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 따라, 상기 흑연은 라만 스펙트럼에서 구한 I_D/I_G 값이 0.9 미만수 있고, 이때, 상기 I_D 는 $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 D 밴드의 피크 강도(a.u.)이고 I_G 는 $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G 밴드의 피크 강도(a.u.)이다.
- [0028] 일 구현예에 따라, 상기 (a) 단계는 탄소계 가열로에 의해 가열하는 것일 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계에서, 상기 금속계 혼합물의 계면에서 다이아몬드가 성장하는 것일 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계 이후, 상기 금속계 혼합물을 고체화하고 다이아몬드를 회수하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0031] 본 발명은 용융점이 500°C 이하인 액체 금속, 전이금속 및 준금속을 포함한 촉매로, 상기 전이금속 및 준금속은 서로 독립적으로 상기 액체 금속과 상이한 금속이며, 상기 촉매는 1000°C 이상에서 가열된 합금인 다이아몬드 제조용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0032] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 액체 금속은 용융점이 100°C 이하일 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 액체 금속은 전체 원자수에 대하여 60 atom% 이상 포함될 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 전이 금속은 7족 내지 11족에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 전이 금속은 액체 금속 100 원자수에 대하여 5 내지 50 원자수로 포함될 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 준금속은 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 준금속은 전체 원자수에 대하여 0.01 atom% 이상 포함될 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, Ga, Ni, Fe 및 Si를 포함할 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따른 다이아몬드 제조용 촉매에 있어서, 상기 Ni 대 Fe의 원자수 비율은 0.5 내지 2 : 1을 만족할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 상술한 다이아몬드의 제조방법에 따라 제조된 다이아몬드를 제공할 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 2차원 XRD 패턴에서 (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 데바이 링이 관찰되는 것일 수 있다.
- [0042] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 라만 스펙트럼에서 $1330 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 피크 반치폭(FWHM, full width at half maximum)은 20 cm^{-1} 미만일 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼 분석 결과, 735 내지 740nm에서의 피크를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명에 따른 다이아몬드의 제조방법은 고에너지 기체상 활성화 기술이 필요한 기존의 화학 기상 증착(CVD) 방법과 같은 종래 기술보다 저압, 저온의 조건에서 간단한 장비만으로 다이아몬드를 제조할 수 있고, 별도의 시드 없이 금속계 혼합물을 포함하는 촉매와 탄화수소 가스의 접촉으로 다이아몬드를 제조할 수 있어, 작업 효율성, 경제성을 현저히 향상시킬 수 있다는 장점을 갖는다. 나아가 본 발명은 다이아몬드 핵 형성 및 성장 메커니즘에 대한 새로운 관점을 제시하고 있으며, 일 실시예에 따른 다이아몬드 제조방법은 대규모 다이아몬드 생산

및 양자 컴퓨팅을 포함한 전자 장치의 분야에 폭넓게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045]

도 1은 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 화학적 반응을 대략적으로 나타내주는 모식도이다.

도 2는 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 챔버의 모식도이다. 상기챔버는 기체, 전극 및 유량 컨트롤러(mass flow controllers)가 연결된 가스관 등을 포함한다.

도 3은 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 성장 시간에 따른 다이아몬드의 변화를 관찰하기 위한, 실시예 6, 7, 8 및 2에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 4는 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 기체 종류에 따른 다이아몬드의 변화를 관찰하기 위한, 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 5 (a)는 실시예 2에 따라 제조된 다이아몬드 시편의 단면에 대한 TEM(투과전자현미경) 분석 이미지이고 도 5 (b)는 상기 D 다이아몬드 영역에서 무작위로 선택된 20개 영역에서 획득한 TEM-EELS(전자 에너지 손실 분광법) 스펙트럼이다.

도 6은 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 Si 함량에 따른 다이아몬드의 변화를 관찰하기 위한, 실시예 10, 2, 11 및 12에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 7은 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 Fe함량에 따른 다이아몬드의 변화를 관찰하기 위한, 실시예 14, 2, 15 및 16에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 8은 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법의 유량비에 따른 다이아몬드의 변화를 관찰하기 위한, 실시예 17 내지 19에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지이다.

도 9는 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름 및 시중에서 구매한 다결정 CVD 성장 다이아몬드 조각의 266 nm laser 라만 스펙트럼이다.

도 10은 실시예 1, 2, 3 및 18의 266 nm laser 라만 스펙트럼이다.

도 11 (a)는 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름의 2차원 XRD 패턴이고, 도 11 (b)는 실시예 3에 따른 다이아몬드 필름의 532nm 레이저 여기 광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046]

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, '및/또는'은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0047]

다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0048]

본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 '위에' 또는 '상에' 있다고 할 때, 이는 다른 부분 '바로 위에' 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0049]

또한, 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판, 부재 등의 구성이 다른 구성 '일면' 또는 '일측'에 있다고 할 때, 이는 다른 구성 과 직접 접촉하고 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 구성이 있는 경우도 포함할 수 있다.

[0050]

또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량 % 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서

차지하는 중량%를 의미한다.

- [0051] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0052] 또한, 본 명세서에서 사용되는 '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 동가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0053] 또한, 본 명세서에서 사용되는 '실질적으로'는 특정된 요소, 재료 또는 공정과 함께 열거되어 있지 않은 다른 요소, 재료 또는 공정이 발명의 적어도 하나의 기본적인이고 신규한 기술적 사상에 허용할 수 없을 만큼의 현저한 영향을 미치지 않는 양 또는 정도로 존재할 수 있는 것을 의미한다.
- [0054] 또한 본 명세서에서 사용되는 '액체 금속'은 용융점이 500℃ 이하인 금속을 의미하며, 상기 조건을 만족하는 금속이라면, 금속의 상태(고체, 액체 또는 기체)에 제한되지 않으며, 모든 상태를 포함할 수 있다.
- [0055] 이하, 본 발명에 따른 일 양태에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0056] 본 발명은 (a) 금속계 혼합물을 가열하는 단계 및 (b) 상기 금속계 혼합물과 탄화수소 가스를 접촉시켜 다이아몬드를 성장시키는 단계를 포함하고, 상기 금속계 혼합물은 용융점이 500℃ 이하인 액체 금속; 및 전이금속, 준금속 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나의 금속;을 포함하며 상기 어느 하나의 금속은 상기 액체 금속과 상이한 것인 다이아몬드의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 일 실시예에 따른 다이아몬드의 제조방법은 고온 고압 조건과 복잡한 장치를 요구하던 종래 기술의 한계를 극복하고 상대적으로 저온 저압 하에서 간단한 장비만으로 다이아몬드를 제조할 수 있어, 작업효율성의 향상되며 경제적인 이점을 확보할 수 있다. 나아가 제조된 다이아몬드는 고품질의 다결정성 다이아몬드 필름이며 결정 내 색 중심(color center)의 광학 특성을 나타내어 양자 컴퓨팅을 포함한 전자 장치의 분야에 폭넓게 활용될 수 있다.
- [0058] 일 구현예에 따라, 상기 금속계 혼합물은 액체 금속과 추가의 금속을 포함하며, 상기 추가의 금속은 상기 액체 금속과 상이하며, 전이금속, 준금속 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나의 금속일 수 있다. 예시로, 상기 금속계 혼합물은 액체 금속 및 전이금속, 또는 액체 금속 및 준금속, 또는 액체 금속, 전이금속 및 준금속을 포함할 수 있다. 상기 금속계 혼합물은 다이아몬드 성장을 위한 촉매의 역할을 수행할 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 용융점이 500℃ 이하, 400℃ 이하, 300℃ 이하, 200℃ 이하 또는 100℃ 이하일 수 있고 또는 -100 내지 500℃, -100 내지 300℃, -50 내지 200℃, -50 내지 100℃, 0 내지 100℃ 또는 10 내지 50℃, 또는 10 내지 200℃일 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 주기율표 상에 12족 내지 15족 및 4주기내지 6주기에 포함된, 용융점이 500℃ 이하인 금속 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 액체 금속은 Ga(갈륨), In(인듐), Sn(주석), Pb(납), Hg(수은) 및 Bi(비스무트) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로 Ga(갈륨)을 필수적으로 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0061] 일 구현예에 따라, 상기 액체 금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 60 atom% 이상, 10 내지 99 atom%, 30 내지 95 atom%, 40 내지 90 atom%, 50 내지 85 atom%, 60 내지 80 atom%, 65 내지 80 atom% 또는 70 내지 80 atom%로 포함될 수 있다. 상기 액체 금속은 상술한 범위를 만족함에 따라 금속계 혼합물의 용매로 역할을 수행할 수 있다.
- [0062] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 란타넘(La), 루테튬(Lu), 악티늄(Ac) 및 로렌슘(Lr) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0063] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 7족 내지 11족, 또는 8족 내지 10족에 포함된 전이금속에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있고, 4 내지 7주기, 또는 4 내지 5주기에 포함된 전이금속에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 전이 금속은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 루테튬

(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있고, 상기 전이금속으로 Ni 및 Fe를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

- [0064] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 상기 액체 금속 100 원자수에 대하여 5 내지 80 원자수, 10 내지 70 원자수, 15 내지 60 원자수, 20 내지 50 원자수 또는 25 내지 35 원자수로 포함될 수 있다.
- [0065] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속이 2종 포함될 경우, 제1전이금속 대 제2전이금속의 원자비는 0.1 내지 10 : 1, 0.5 내지 2 : 1 또는 0.8 내지 1.5 : 1을 만족할 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따라, 상기 전이 금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 1 내지 50 atom%, 5 내지 40 atom%, 10 내지 35 atom%, 15 내지 30 atom% 또는 20 내지 25 atom%로 포함될 수 있다.
- [0067] 일 구현예에 따라, 상기 준금속은 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루륨(Te) 및 폴로늄(Po) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있고, 상기 준금속으로 Si를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0068] 일 구현예에 따라, 상기 준금속은 상기 액체 금속 100 원자수에 대하여 0 내지 5 원자수, 0.1 내지 5 원자수, 0.1 내지 2 원자수, 0.2 내지 1 원자수 또는 0.25 내지 0.5 원자수로 포함될 수 있다.
- [0069] 일 구현예에 따라, 상기 준금속은 금속계 혼합물 전체 원자수에 대하여 0 atom% 이상, 0.01 atom% 이상, 0 내지 5.0 atom%, 0.01 내지 2.0 atom%, 0.1 내지 1.5 atom%, 0.1 내지 1.0 atom% 또는 0.2 내지 0.5 atom%로 포함될 수 있다.
- [0070] 바람직한 일 구현예에 따라, 상기 금속계 혼합물은 액체금속으로 Ga를 포함할 수 있고, 전이 금속으로 Ni 및 Fe를 포함할 수 있고, 준금속으로 Si를 포함할 수 있다. 바람직하게 상기 금속계 혼합물은 Ga, Ni, Fe 및 Si를 포함할 수 있다.
- [0071] 일 구현예에 따라, 상기 Ni 대 Fe의 원자수 비율은 0.1 내지 10 : 1, 0.5 내지 2 : 1 또는 0.8 내지 1.5 : 1을 만족할 수 있다.
- [0072] 일 구현예에 따라, 상기 (a)단계는 상술한 금속계 혼합물을 가열하는 단계로, 상기 가열은 종래보다 저온 저압 하에서 수행될 수 있고, 특히 상압, 즉 대기압에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 (a)단계는 수소 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0073] 일 구현예에 따라, 상기 가열은 800 내지 2500℃, 1000 내지 2000℃, 1000 내지 1500℃ 또는 1100 내지 1300℃의 온도범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이때 상기 온도는 후술하는 실시예의 장치 및 위치에서 측정되는 온도 범위이다.
- [0074] 일 구현예에 따라, 상기 (a) 단계는 기재 상에 상기 금속계 혼합물을 위치시켜 가열할 수 있다. 상기 가열 방법은 통상의 방법을 제한없이 이용할 수 있으며, 비제한적인 예로 외부 히터 또는 광원을 이용할 수 있고 또는 챔버 내 반응기에 전류를 인가하여 가열하는 것일 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 또다른 일 구현예에 따라, 상기 (a) 단계는 탄소계 가열로상에 금속계 혼합물을 위치시켜 가열하거나, 또는 탄소계 가열로상에 기재를 위치시킨 뒤, 상기 기재 상에 금속계 혼합물을 위치시켜 가열할 수 있다. 이때 기재 없이 가열할 경우 탄소계 가열로가 기재 역할을 수행할 수 있다. 이때 가열은 챔버 내 탄소계 가열로에 전류를 인가하여 가열하는 것일 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [0076] 일 구현예에 따라, 상기 (a) 단계는 도 2에서 보는 바와 같이 탄소계 가열로에 의해 가열하는 것일 수 있다. 상기 탄소계 가열로는 기재, 금속계 혼합물 또는 이 모두를 담지한 것일 수 있고, 이들과 접촉하고 있는 상태로 연결된 전극으로부터 전류가 인가되어 금속계 혼합물을 빠르게 가열, 용융시킬 수 있다.
- [0077] 일 구현예에 따라, 상기 가열은 1 내지 20℃/초, 3 내지 15℃/초 또는 5 내지 10℃/초의 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0078] 일 구현예에 따라, 상기 기재는 액체금속과 반응하지 않고 1500℃ 이상에서 용융되지 않는 물질이라면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 일 예로, 흑연, 실리콘 카바이드 및 질화 붕소 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0079] 일 구현예에 따라, 상기 흑연은 532 nm laser 라만 스펙트럼에서 구한 I_D/I_G 값이 0.9 미만, 0.8 이하, 0.7 이하

또는 0.65 이하, 0 초과일 수 있고, 이때, 상기 I_D 는 $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 D 밴드의 피크 강도(a.u.)이고 I_G 는 $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G 밴드의 피크 강도(a.u.)이다. 또한, 상술한 열처리 흑연은 공급받은 상태 이후 별도의 열처리단계를 수행할 수 있고 상기 I_D/I_G 값은 열처리 이후에 측정된 것을 의미한다. 상기 범위를 만족하는 흑연은 다이아몬드 제조시 화학적 반응하지 않아, 다이아몬드가 보다 탄화수소를 공급원으로 하여 제조될 수 있도록 해주며 이를 통해 고품질의 다이아몬드를 제조할 수 있다.

[0080] 특히, I_D/I_G 값은 D 피크와 G 피크의 강도 비율로, 흑연이나 그래핀과 같은 탄소 재료의 구조적 결함 정도를 의미하는데, I_D/I_G 비율이 높을수록 재료 내의 구조적 결함이 많음을 의미하며, 낮을수록 재료가 더 결정성이 높고 결함이 적음을 의미한다.

[0081] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 다이아몬드를 성장시키는 단계로, 상술한대로 장치된 금속계 혼합물을 포함하는 챔버에 탄화수소 가스를 주입함으로써 금속계 혼합물과 탄화수소를 접촉시킴으로써 탄화수소를 공급원으로 금속계 혼합물의 계면에 다이아몬드를 성장시킬 수 있다.

[0082] 일 구현예에 따라, 상기 탄화수소 가스는 C1-7 탄화수소 가스, C1-5 탄화수소 가스, C1-3 탄화수소 가스를 포함할 수 있다. 상기 탄화수소 가스는 비제한적인 예로 메탄, 에탄, 아세틸렌, 에틸렌, 알렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0083] 일 구현예에 따라, 상기 탄화수소 가스는 수소 가스를 더 포함할 수 있다. 이를 통해 다이아몬드의 원료가 되는 상술한 탄화수소 등의 탄소원의 분해를 억제하여 액체 금속 표면에 흑연 구조가 형성되는 것을 방지하고 다이아몬드의 성장을 촉진할 수 있다.

[0084] 일 구현예에 따라, 상기 탄화수소 가스 대 수소 가스의 유량비, 구체적으로 상기 C1-5 탄화수소 가스 대 수소 가스의 유량비는 1 내지 50 : 100, 2 내지 40 : 100, 3 내지 30 : 100 또는 4 내지 15 : 100일 수 있다. 이때 유량비는 체적유량 또는 질량유량을 기준으로 측정할 수 있으며, 비제한적으로 질량유량계로 측정하여 계산한 것일 수 있다.

[0085] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계는 50 bar 이하, 30 bar 이하, 20 bar 이하, 10 bar 이하, 5 bar 이하, 바람직하게 상압, 즉 대기압에서 수행될 수 있다.

[0086] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계는 10분 이상, 30분 이상, 60분 이상, 30 내지 1000 분, 60 내지 500분, 100 내지 300분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0087] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계에서, 상기 금속계 혼합물의 계면에서 다이아몬드가 성장하는 것일 수 있다. 구체적으로 금속계 혼합물과 상기 기재 사이의 계면에서 다이아몬드가 형성될 수 있다.

[0088] 일 구현예에 따라, 상기 (b) 단계 이후, 상기 금속계 혼합물을 고체화하고 다이아몬드를 회수하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 고체화 과정은 상기 액체 금속의 용융점 이하의 온도로 냉각시켜 고체화할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 다이아몬드 회수방법은 통상의 방법을 이용할 수 있고, 비제한적인 예로, 물리적 회수 또는 화학적 회수를 사용할 수 있고, 구체적으로 테이프나 다른 접착성 기재에 전이시켜 물리적으로 회수하거나 산 등의 용매에 고체화된 금속계 혼합물을 용해시킨 뒤 용해되지 않는 다이아몬드만 회수하는 것일 수 있다.

[0089] 본 발명은 용융점이 500°C 이하인 액체 금속, 전이금속 및 준금속을 포함한 촉매로, 상기 전이금속 및 준금속은 서로 독립적으로 상기 액체 금속과 상이한 금속이며, 상기 촉매는 1000°C 이상에서 가열된 합금인 다이아몬드 제조용 촉매를 제공할 수 있다. 이때, 상기 액체금속, 전이금속, 준금속은 상술한 바와 동일하므로 생략한다.

[0090] 본 발명은 상술한 다이아몬드의 제조방법에 따라 제조된 다이아몬드를 제공할 수 있다. 일 실시예에 따른 다이아몬드는 고결정의 고품질 다이아몬드이며, 종래 기술에 비하여 완화된 조건 하에서 제조될 수 있다.

[0091] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 2차원 XRD 패턴에서 (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 데바이 링(diffraction Debye ring)이 관찰되는 것일 수 있다. (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 데바이 링은 다이아몬드 구조의 결정면을 의미하며, 상기 회절 데바이 링들이 관찰될 경우, 해당 샘플은 다이아몬드라는 것을 의미한다. 이는 통상적으로 널리 알려진 분석 기술인 것이며, 상기 다이아몬드에 대한 2차원 XRD 패턴 분석 방법은 통상의 기술이나 공지된 기술에서 제한없이 이용할 수 있다. 또한, 상기 다이아몬드는 2차원 XRD 패턴에서 (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 데바이 링뿐만 아니라, (004) 및 (133)에 해당하는 회절 데바이 링이

더 관찰될 수 있다.

- [0092] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 라만 스펙트럼에서 $1330 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 피크 반치폭(FWHM, full width at half maximum)은 20 cm^{-1} 미만, 18 cm^{-1} 미만, 1 내지 20 cm^{-1} 또는 5 내지 17 cm^{-1} 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 고결정성의 다이아몬드를 수득할 수 있다.
- [0093] 일 구현예에 따라, 상기 다이아몬드는 광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼 분석 결과, 735 내지 740nm에서의 피크를 가질 수 있다. 이를 통해 상기 다이아몬드는 결정 내 색중심(color center)의 광학 특성을 나타내어 양자 컴퓨팅을 포함한 전자 장치의 분야에 폭넓게 활용할 수 있다.
- [0094] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0095] [물성 평가 방법]
- [0096] 1. SEM (Scanning Electron Microscopy)
- [0097] FEI Verios 460 SEM을 사용하여 다이아몬드 필름의 형태학적 특성을 평가하였다.
- [0098] 2. AFM (Atomic Force Microscopy)
- [0099] Bruker Dimension Icon 시스템을 사용하여 다이아몬드 필름의 두께 측정, 표면 거칠기 및 토폴로그래피를 분석하였다.
- [0100] 3. Raman Spectroscopy
- [0101] WITec GmbH 장비, 532 nm 및 266 nm 레이저 파장 사용하여 다이아몬드 및 그래파이트의 결정 구조를 평가하였다.
- [0102] 4. PL (Photoluminescence) Spectroscopy
- [0103] WITec GmbH 장비, 532 nm 레이저 광원 사용하여 다이아몬드 필름의 광학적 특성을 평가하였다.
- [0104] 5. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- [0105] Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi XPS 시스템을 이용하여, 300 nm SiO₂/Si 웨이퍼 위에 이전된 다이아몬드 필름의 샘플을 제작하고, R-type 열전대 및 Quenching 온도 조건 하에서 다이아몬드 필름의 화학적 조성 및 표면 상태를 분석하였다.
- [0106] 6. TEM (Transmission Electron Microscopy)
- [0107] FEI Titan G2 60-300, aberration corrected TEM를 이용하여 다이아몬드 및 그래파이트 필름의 미세구조 및 화학적 조성을 분석하였다.
- [0108] 7. 2D-XRD (Two-Dimensional X-Ray Diffraction)
- [0109] Pohang Accelerator Laboratory (PAL)의 PLS-II 6D UNIST-PAL 빔라인에서 얻어진 패턴, X-선의 에너지는 18.986 keV의 조건하에서 다이아몬드 필름의 결정 구조를 평가하였다.
- [0111] [실시예 1]
- [0112] (1) 중앙에 20mm(길이) x 10mm(폭) x 15mm(깊이)의 빈공간이 있는 흑연 도가니(Ibiden Ex-60)를 수소가스(KOGAS Tech)(유량:100 sccm)와 아르곤 가스(Korea Noble Gas Co., LTD) (유량:5 sccm)의 혼합 기류 하에서 1 기압, 1100℃에서 8시간 동안 열처리하여 불순물을 제거하였다.
- [0113] (2) 이어서, 니켈 잉곳(Ni, 99.995 wt%, iTASCO), 철 잉곳(Fe, 99.99 wt%, iTASCO), 단결정 Si 웨이퍼 조각(Si, Silicon Technology Corporation), 액체 갈륨(Ga, 99.9999 wt%, Changsha Rich Nonferrous Metals Co., Ltd)을 상기 흑연 도가니의 빈공간에 투입하였다. 이때 상기 금속들의 원자비율은 Ga/Ni/Fe/Si(77.75/11.0/11.0/0.25, atom%)를 만족하였다.
- [0114] 도 2에 도시된 바와 같이, 챔버 내 흑연 도가니는 두개의 구리 전극에 고정시켰으며, 이때, 상기 챔버의 벽은

냉각수가 흐르는 물자켓을 포함하고 있고, 상기 챔버는 유량 컨트롤러(mass flow controllers)가 연결된 가스관과 진공시스템이 연결되어있다.

- [0115] (3) 챔버 내 압력이 2 mTorr에 도달할 때까지 펌프로 펌핑한 후, 1000 sccm 유량의 수소가스(H_2)를 주입하여 챔버 내 압력을 760 Torr로 조정하였다. 그 후, 전류를 인가하여 7.7°C/sec의 승온 속도로 흑연 도가니를 가열하였다. 이때 흑연 도가니의 표면 중앙의 온도는 피드백 시스템이 연결된 피로미터(Sensor Therm GmbH, Metis M313)로 모니터링 및 제어된다.
- [0116] (4) 모니터링되는 온도가 1175°C(가열 온도)에 도달하면 수소가스(H_2) 유량을 100 sccm으로 줄이고, 메탄가스(CH_4) 유량을 5 sccm으로 조정하여 탄화수소 가스(유량비, $CH_4:H_2=5:100$)를 투입해주었다. 150분(성장 시간) 동안 상기 수소가스와 메탄가스의 유량과, 온도를 유지하면서 다이아몬드를 성장시켰다.
- [0117] (5) 성장 단계가 종결된 후, 도가니를 포함한 챔버를 상온으로 냉각시켜 액체였던 금속 조성물을 고체화시켰다. 고체화된 금속 조성물을 포함하는 결과물을 염산 용액(농도:35-37%, 대정화학)에 담궈 금속 표면에서 다이아몬드를 분리하였다. 염산 용액에 가라앉은 다이아몬드를 탈이온수에 3회 세척한 후 60°C의 오븐에서 하룻밤 동안 건조함으로써, 최종적으로 실시예 1에 따른 다이아몬드(C-D150-GC)를 수득하였다.
- [0118] [실시예 2]
- [0119] 상기 실시예 1의 (2)에서, 흑연 도가니의 빈공간 바닥에 EDM-3 Poco 흑연 플레이트(0.0190-inchthick, Entegris, Inc.) 한 장을 위치시킨 뒤, 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여, 최종적으로 실시예 2에 따른 다이아몬드(C-D150-EDM)를 수득하였다.
- [0120] [실시예 3]
- [0121] 상기 실시예 2에서 EDM-3 Poco 흑연 플레이트 한 장이 아닌 열 장을 겹쳐 사용하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여, 최종적으로 실시예 3에 따른 다이아몬드(C-D150-SEDM)를 수득하였다.
- [0122] [실시예 4]
- [0123] 상기 실시예 2에서 EDM-3 Poco 흑연 플레이트 대신 6 mm x 6 mm x 30 μ m의 HOPG 플레이트(Grade ZYB Highly Oriented Pyrolytic Graphite, SPI Supplies)를 사용하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여, 최종적으로 실시예 4에 따른 다이아몬드(C-D150-HOPG)를 수득하였다.
- [0124] [실시예 5]
- [0125] 상기 실시예 2에서 EDM-3 Poco 흑연 플레이트 대신 PBN 플레이트(5mm x 5mm x 1mm(thick), pyrolytic boron nitride, MTI Korea)를 사용하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하여, 최종적으로 실시예 5에 따른 다이아몬드(C-D150-PBN)를 수득하였다.
- [0126] [실시예 6]
- [0127] 상기 실시예 2에서 성장 시간을 150분이 아닌 15분 동안 수행하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0128] [실시예 7]
- [0129] 상기 실시예 2에서 성장 시간을 150분이 아닌 30분 동안 수행하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0130] [실시예 8]
- [0131] 상기 실시예 2에서 성장 시간을 150분이 아닌 90분 동안 수행하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0132] 도 3에 상기 실시예 6, 7, 8 및 2에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지를 도시하였고, 도 3(a)는 실시예 6(15min), (b)는 실시예 7(30min), (c)는 실시예 8(90min), (d)는 실시예 2(150min)에 해당한다.
- [0133] 또한, 도 4에 상기 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지를 도시하였고, 도 4 a는 실시예 1, b는 실시예 2, c는 실시예 3, d는 실시예 4, e는 실시예 5에 해당한다.
- [0134] 또한, SEM-FIB(DualBeam 집속 이온 빔 주사전자현미경) 준비를 위해 준비된 실시예 2에 따라 제조된 다이아몬드

시편의 단면에 대한 TEM(투과전자현미경) 분석 이미지를 도 5 (a)에 도시하였다. 구체적으로 각 표시된 구역에 대하여 설명하자면, a-C는 SEM-FIB 준비를 위해 증착된 비정질 탄소(안정화 층)이며, D는 성장된 다이아몬드 필름 영역이고, M은 급속 냉각으로 액체 금속이 고화된 후 존재하는 비정질 영역과 급속 냉각으로 액체 금속이 고체화된 후 존재하는 결정성 영역을 포함한다. 또한, 도 5 (b)는 상기 D 다이아몬드 영역에서 무작위로 선택된 20개 영역에서 획득한 TEM-EELS(전자 에너지 손실 분광법) 스펙트럼을 나타낸 것이며, 해당 스펙트럼은 292eV 주변의 단 하나의 주요 σ^* 피크만 보여줌으로써, 일 실시예에 따라 성장한 다이아몬드의 전체 영역이 균일하고 고품질의 다이아몬드 필름이라는 것을 시사한다.

[0135] 또한, 상기 실시예 1에서 사용된 흑연 도가니와 실시예 2에서 사용된 EDM-3 Poco 흑연 플레이트의 532 nm laser 라만 스펙트럼을 측정하였으며, 구체적으로 흑연 도가니 또는 EDM-3 Poco 흑연 플레이트를 (1)과 동일 조건에서 열처리 단계 후의 I_D/I_G 값을 계산하였다. 상기 실시예 1의 흑연 도가니는 열처리 전 0.5 열처리 후 0.9로 나타났으며, 상기 실시예 2의 EDM-3 Poco 흑연 플레이트는 열처리 전 0.6 열처리 후 0.6으로 동일하게 나타났다. 이때, 상기 I_D 는 $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 D 밴드의 피크 강도(a.u.)이고 I_G 는 $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G 밴드의 피크 강도(a.u.)이다.

[0137] [실시예 9]

[0138] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 흑연 도가니의 빈공간에 Ga, Ni, Fe 및 Si에 더하여 인듐(In)을 추가로 투입하였으며, 상기 금속들의 원자비율은 Ga/In/Ni/Fe/Si(38.88/38.87/14.67/7.33/0.25, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0139] [실시예 10]

[0140] 상기 실시예 2의 (2)에서, Si를 투입하지 않고 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(78.0/11.0/11.0/0.0, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0141] [실시예 11]

[0142] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(77.5/11.0/11.0/0.5, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0143] [실시예 12]

[0144] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(77.5/11.0/11.0/1.0, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0145] 상기 도 6에 실시예 10, 2, 11 및 12에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지를 도시하였고, 도 6 a는 실시예 10(Si, 0 atom%), b는 실시예 2(Si, 0.25 atom%), c는 실시예 11(Si, 0.5 atom%), d는 실시예 12(Si, 1.0 atom%)에 해당한다.

[0147] [실시예 14]

[0148] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(82.75/11.0/6.0/0.25, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0149] [실시예 15]

[0150] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(70.75/11.0/18.0/0.25, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0151] [실시예 16]

[0152] 상기 실시예 2의 (2)에서, 상기 금속들의 원자비율이 Ga/Ni/Fe/Si(63.5/11.0/25.0/0.25, atom%)를 만족하도록 금속들을 투입하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[0153] 상기 도 7에 실시예 14, 2, 15 및 16에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지를 도시하였고, 도 7 (a)는 실시예 14(Fe, 6.0 atom%), (b)는 실시예 2(Fe, 11.0 atom%), (c)는 실시예 15(Fe, 18.0 atom%),

(d)는 실시예 16(Fe, 25.0 atom%)에 해당한다.

- [0155] [실시예 17]
- [0156] 상기 실시예 2의 (4)에서, 탄화수소 가스의 유량비($\text{CH}_4:\text{H}_2$)가 5:100가 아닌 2.5:100가 되도록 메탄가스(CH_4) 유량을 2.5 sccm으로 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0157] [실시예 18]
- [0158] 상기 실시예 2의 (4)에서, 탄화수소 가스의 유량비($\text{CH}_4:\text{H}_2$)가 5:100가 아닌 10:100가 되도록 메탄가스(CH_4) 유량을 10 sccm으로 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0159] [실시예 19]
- [0160] 상기 실시예 2의 (4)에서, 탄화수소 가스의 유량비($\text{CH}_4:\text{H}_2$)가 5:100가 아닌 20:100가 되도록 메탄가스(CH_4) 유량을 20 sccm으로 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0161] 상기 도 8에 실시예 17 내지 19에 따라 제조된 다이아몬드의 SEM(주사전자현미경) 이미지를 도시하였고, 도 8(a)는 실시예 17($\text{CH}_4:\text{H}_2=2.5:100$), (b)는 실시예 18($\text{CH}_4:\text{H}_2=10:100$), (c)는 실시예 19($\text{CH}_4:\text{H}_2=20:100$)에 해당한다.
- [0163] [실시예 20]
- [0164] 상기 실시예 2의 (4)에서, 가열 온도를 1175℃가 아닌 1155℃가 되도록 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0165] [실시예 21]
- [0166] 상기 실시예 2의 (4)에서, 가열 온도를 1175℃가 아닌 1165℃가 되도록 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0167] [실시예 22]
- [0168] 상기 실시예 2의 (4)에서, 가열 온도를 1175℃가 아닌 1190℃가 되도록 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0169] [실시예 23]
- [0170] 상기 실시예 2의 (4)에서, 가열 온도를 1175℃가 아닌 1200℃가 되도록 조정하였다는 점을 제외하고 실시예 2와 동일하게 수행하였다.
- [0171] 상기 실시예 20 내지 23 및 실시예 2를 통해, 가열 온도에 따른 다이아몬드 성장을 관찰하였으며, 그 결과, 1155℃일 때, 액체 금속 조각의 표면에 비정질 탄소와 실리카가 형성되었으며, 1200℃로 높였을 때는 금속 표면에 다량의 흑연이 침착됨을 확인함으로써, 가열온도 즉 다이아몬드 성장 온도는 1165℃ 내지 1190℃ 사이의 온도 범위에서 다이아몬드가 원활히 성장할 수 있음을 확인하였다.
- [0172] 또한, 도 9에 상기 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름($200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$)의 266 nm laser 라만 밴드(1332cm^{-1}) (a)와 시중에서 구매한 다결정 CVD 성장 다이아몬드 조각($5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$, Changsha 3 better Ultra-hard Materials)의 라만 밴드 (b)를 도시하였으며, 각 라만 밴드의 피크 반치폭(FWHM)을 계산하였다. 도 9에서 보는 바와 같이, 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름의 피크 반치폭(FWHM)은 15cm^{-1} 로, 구매한 다이아몬드 필름의 피크 반치폭(FWHM)은 20cm^{-1} 로 나타나, 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름이 구매한 다이아몬드 필름보다 더 균일하고 좁은 FWHM을 가지고 있으며, 이를 통해 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름이 더 높은 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0173] 또한, 도 10 (a)에 실시예 1, 2 및 3의 266 nm laser 라만 스펙트럼을, 도 10 (b)에 실시예 18의 266 nm laser 라만 스펙트럼을 도시하였다. 이를 통해 실시예 1 보다 2, 3의 경우, $1580 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G 밴드의 피크

강도(a.u.)가 낮아 다이아몬드에 흑연 구조 형성이 효과적으로 억제된 고품질의 다이아몬드를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0174] 또한, 실시예 2에 따른 다이아몬드 필름의 2차원 XRD 패턴(300nm SiO₂/Si 웨이퍼 실리콘 웨이퍼에 전사된 다이아몬드 필름의 2D-XRD 패턴)을 도 11 (a)에, 실시예 3에 따른 다이아몬드 필름의 532nm 레이저 여기 광발광 (Photoluminescence, PL) 스펙트럼을 도 11 (b)에 도시하였다.

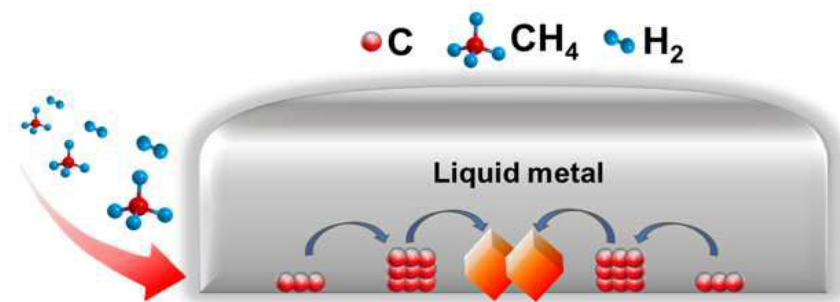
[0175] 도 11 (a)에서 보는 바와 같이, 상기 다이아몬드는 2차원 XRD 패턴에서 (111), (220) 및 (311)에 해당하는 회절 테바이 링이 관찰되었으며, 이를 통해 일 실시예에 따라 제조된 다이아몬드는 다결정성을 확인하였다.

[0176] 도 11 (b)에서 보는 바와 같이, PL 스펙트럼에서는 738.5nm(1.679eV)에서 강한 피크를 나타냄으로써, SiV-color center의 zero-phonon line (ZPL)에 기인할 수 있음을 확인하였고, 이러한 광학 특성은 양자 컴퓨팅을 포함한 전자 장치의 분야에 폭넓게 활용할 수 있음을 시사한다.

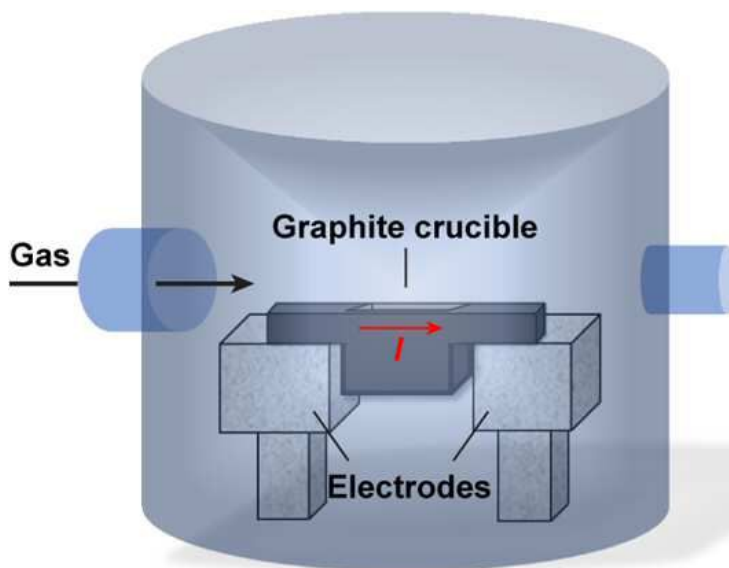
[0177] 이상 본 발명의 구현예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

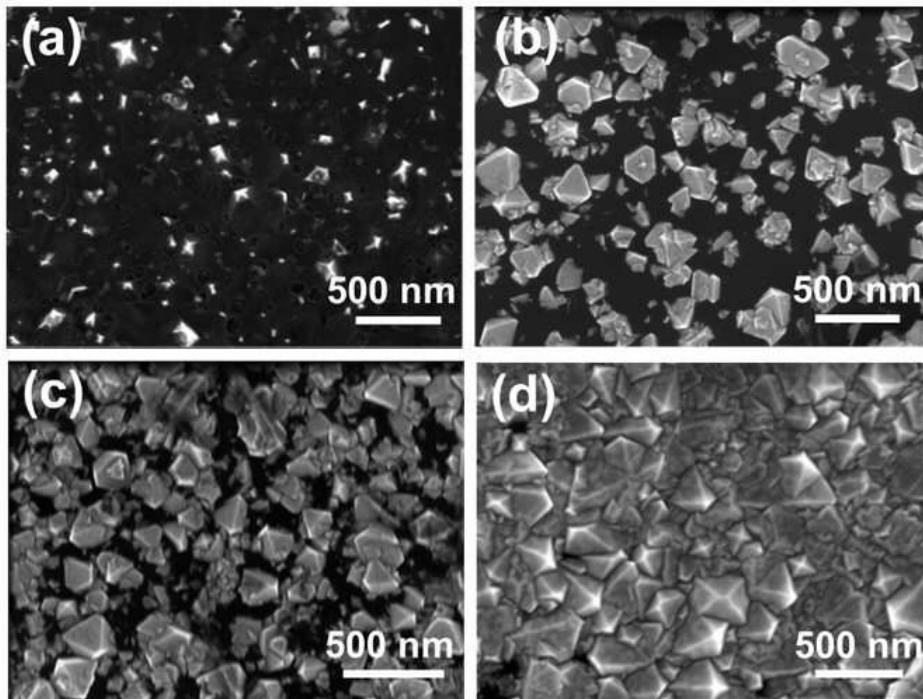
도면1



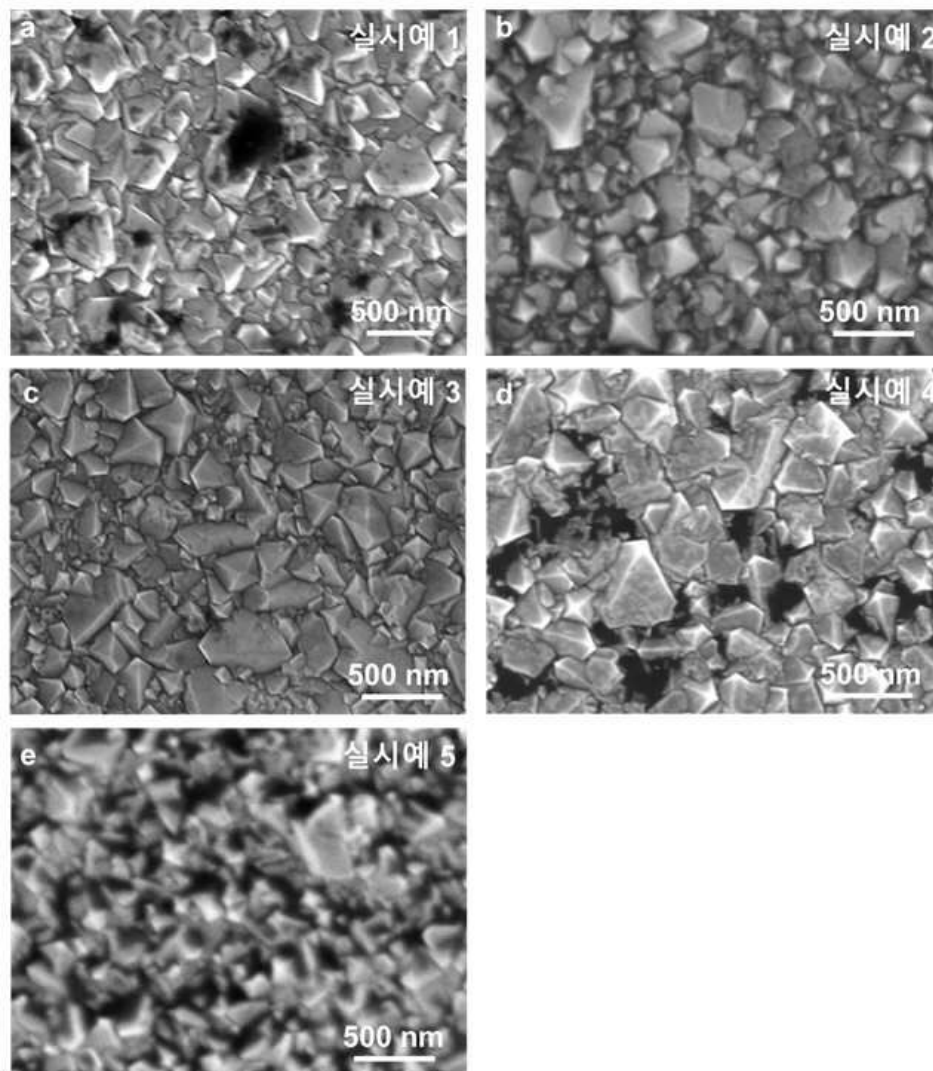
도면2



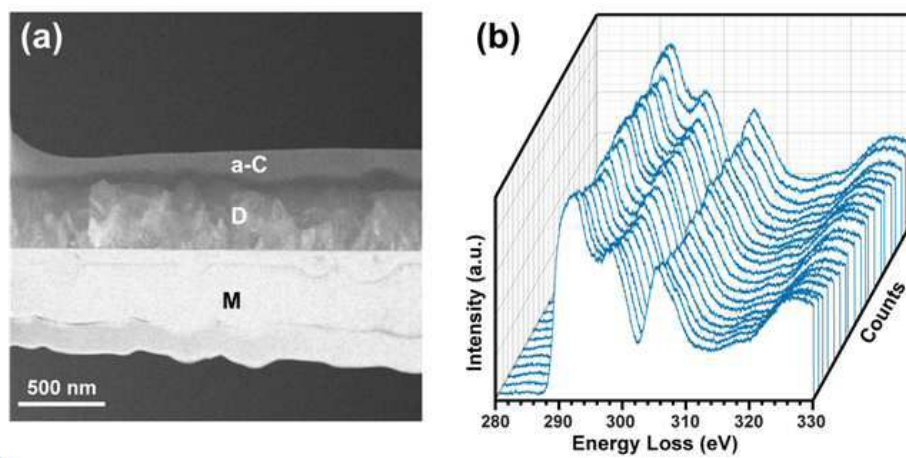
도면3



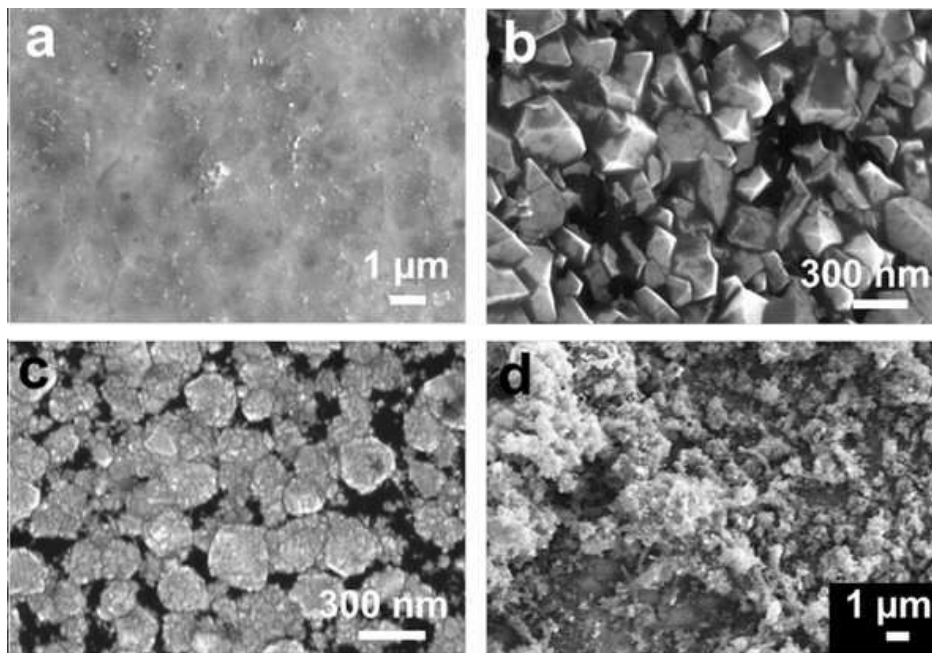
도면4



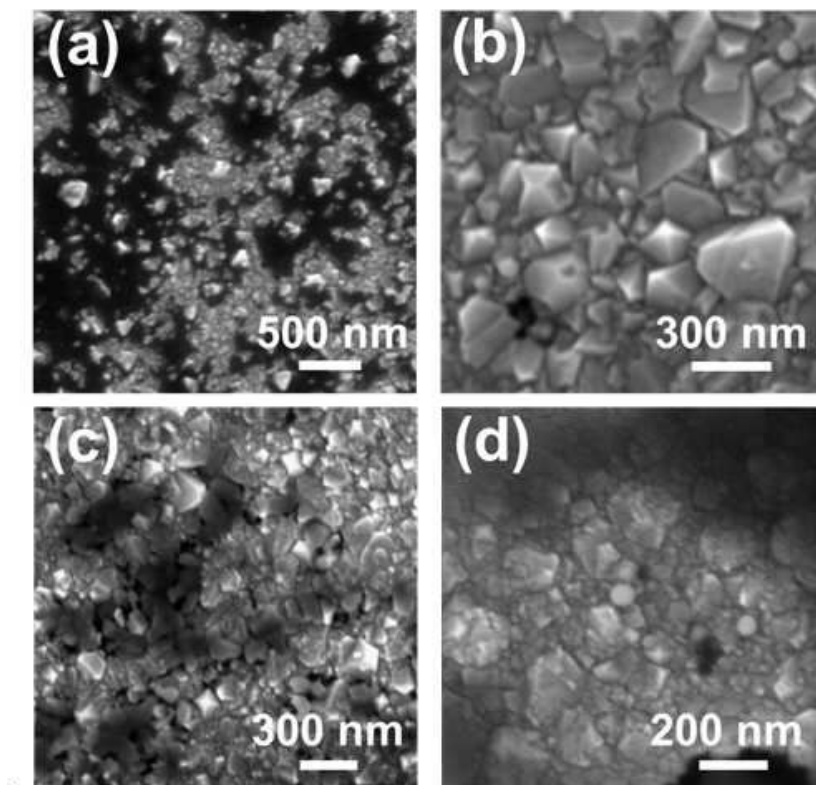
도면5



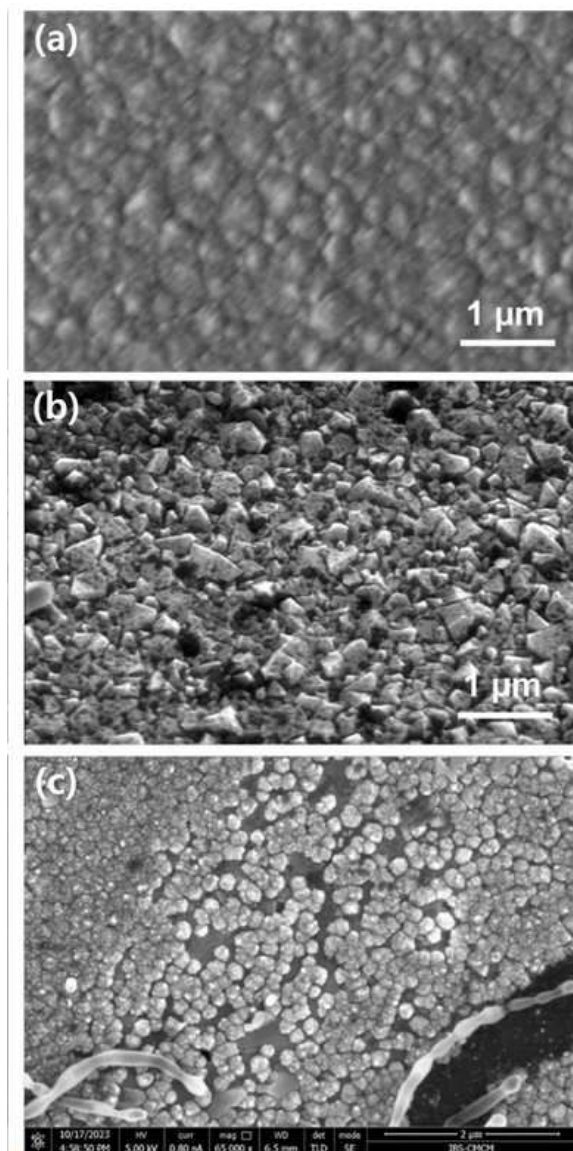
도면6



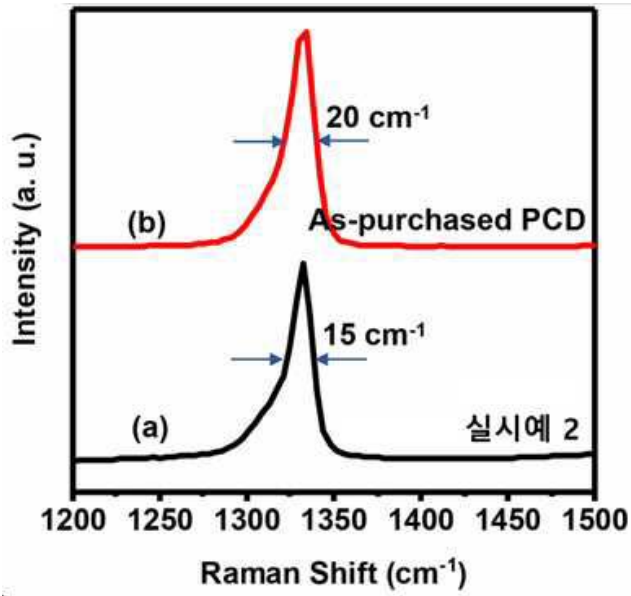
도면7



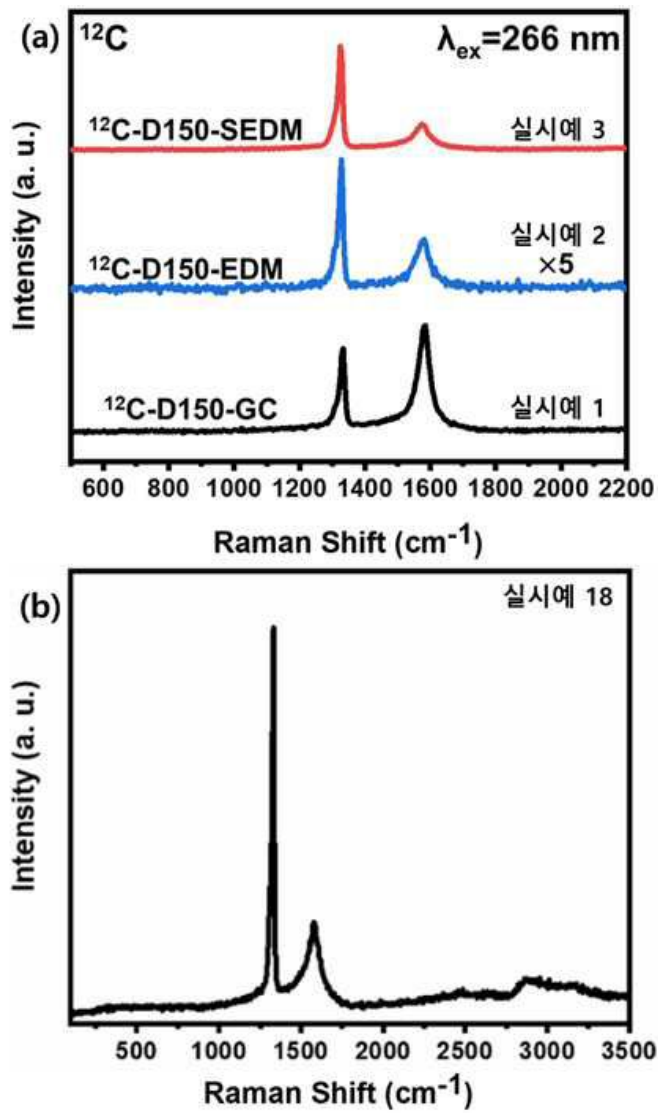
도면8



도면9



도면10



도면11

