

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/20

(45) 공고일자 2005년09월07일  
(11) 등록번호 10-0513713  
(24) 등록일자 2005년09월01일

(21) 출원번호 10-2000-0025333  
(22) 출원일자 2000년05월12일

(65) 공개번호 10-2001-0103984  
(43) 공개일자 2001년11월24일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사  
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 이영희  
전라북도전주시덕진구송천동쌍용아파트201동604호

이병수  
전라북도전주시완산구서신동765-1현대아파트102동401호

최영철  
전라북도전주시덕진구우아동3가757-12기린원룸102호

김종민  
경기도수원시팔달구영통동신나무실신원아파트641-1802호

최원봉  
경기도수원시팔달구매탄4동현대아파트104동906호

이내성  
서울특별시마포구성산동시영아파트2동1305호

(74) 대리인 리엔목특허법인  
이해영

심사관 : 여덕호

(54) 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장방법

요약

본 발명은 전이금속박막의 표면형상을 제어함에 의해 수직으로 성장되는 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 길이를 마음대로 조절할 수 있는 전이금속박막의 표면형상을 제어에 의한 탄소나노튜브 성장 방법을 기재한다. 본 발명에 따른 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법은, (가) 형성되는 결정의 형상과 크기를 원하는 모양과 크기로 조절하면서 상기 기판 상에 전이금속박막을 증착하는 단계; 및 (나) 상기 증착된 전이금속박막 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함한다. 먼저, (가) 단계의 기판 준비 방법은 일반적으로 sputter를 이용하는 경우 sputtering power 밀도를 조절하거나 증착온도 또는 열처리 온도를 변화시켜 Ni, Co, Fe 혹은 그들 혼합물의 grain 크기 및 밀도를 조절한다. 다음에,

(나) 단계의 탄소나노튜브의 합성 증착은 실리콘기판이나 유리기판 위에 증착된 전이금속박막을 반응로 안으로 옮겨 플라즈마화학기상증착법이나 열화학증착법으로 메탄가스, 아세틸렌가스, 에틸렌가스, 프로판가스등의 탄화수소가스를 반응로 내에 흘려줌으로써, 상기 촉매금속막 위에 탄소나노튜브를 성장시킨다.

## 대표도

도 2d

## 색인어

탄소나노튜브, 전이금속박막, sputter, 플라즈마화학기상증착법, 열화학기상증착법, 수직성장,대면적 합성, 탄소나노튜브

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1c는 각각 RF magnetron sputter를 이용하여 350℃ 에서 (Ni 두께 70 nm) RF power 밀도의 함수로 전이금속박막을 성장시키는 경우 변화하는 전이금속박막 표면의 형상을 보여주는 AFM 사진들이고,

도 1d는 RF 파워 밀도에 따라 성장된 전이금속박막의 결정립의 크기 변화를 나타낸 그래프이며,.

도 2a 내지 도 2c는 각각 마이크로파 플라즈마화학기상법을 사용하여 도 1a 내지 도 1c에 도시된 바와 같은 결정립을 갖는 전이금속 박막이 성장된 기판 위에 메탄가스를 써서 수직으로 성장시킨 탄소나노튜브를 찍은 전자현미경 사진이며,

도 2d는 반응로에 인가하는 RF 파워 밀도에 따른 탄소나노튜브의 성장속도 변화를 나타낸 그래프이며,

도 3a 내지 도 3c는 각각 도 2a 내지 도 2c에 나타난 탄소나노튜브들을 고분해능의 TEM으로 찍은 사진들이며,

그리고 도 3d는 RF 파워 밀도에 따른 탄소나노튜브의 직경 변화를 나타낸 그래프이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리콘 기판이나 유리기판위에 전이금속박막의 결정입자(grain) 크기 및 밀도를 제어하여 이 위에 성장된 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 길이 등을 조절하는데 그 목적이 있으며 이를 이용하여 열화학기상증착법이나 플라즈마화학기상법으로 고순도, 고밀도, 그리고 수율이 높은 탄소나노튜브를 대면적으로 합성하여 수직으로 성장시키는 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명은 탄소나노튜브의 수직 성장 구조를 제어할 수 있는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 전이금속박막의 표면형상을 제어함에 의해 수직으로 성장되는 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 길이를 마음대로 조절할 수 있는 전이금속박막의 표면형상을 제어에 의한 탄소나노튜브 성장 방법(Growth method for vertically aligned carbon nanotubes by changing the morphologies of a transition metal thin films)에 관한 것이다.

근래에 탄소나노튜브 수직성장에 관한 여러 가지 방법이 제안되었다. 전기방전법이나 레이저증착법은 어느 정도 다량의 나노튜브를 얻을 수 있으나 나노튜브의 직경이나 길이를 조절하기가 어렵고 또한 합성과정에서 탄소나노튜브 이외에도 비정질상태의 탄소덩어리들이 동시에 다량으로 생성되기 때문에 반드시 복잡한 정제과정을 수반하게 된다. 또 FED등에 응용하기 위해서는 탄소나노튜브를 수직으로 세울 필요가 있는데 이에는 수직배향문제, 접촉저항조절 등 여러 가지 기술적인 어려움이 따르기 때문에 각종 소자적용에 제한을 받게된다. 한편 최근에 플라즈마 화학기상증착법이나 열화학기상증착법

이 제안되고 있는데, 이 경우에는 다공질형태의 기판이나 표면을 다공질상태로 가공한 기판 위에서 탄소나노튜브를 성장시키거나 HF 처리, NH<sub>3</sub>가스 처리 등을 한 후 탄소나노튜브를 성장시키는데 이 과정들은 기판처리과정이 복잡하여 수율이 낮고 직경조절이 어려울 뿐만 아니라 아울러 표면 처리 시간이 많이 걸리기 때문에 다량생산에는 비효율적이다.

따라서 이러한 탄소나노튜브 합성법을 사용할 경우에는 FED를 비롯한 각종 광소자, 전자소자, 광전소자 등의 응용에 많은 제약을 받게된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 창출한 것으로, 촉매용의 전이금속박막을 증착시킨 실리콘이나 유리기판 위에, 고순도이고 고밀도인 탄소나노튜브를 플라즈마화학기상법이나 열화학기상증착법을 사용하여 수직으로 성장시키되, 특히 종래의 복잡한 기판 처리 과정 대신에 스퍼터(sputter)를 사용하여 상기 기판 위에 촉매금속 결정립(grain)의 크기 및 밀도를 조절하여, 플라즈마화학기상법이나 열화학기상증착법으로 탄화가스를 상기 촉매 금속박막의 결정립(grain) 위에 반응시켜 탄소나노튜브를 합성시키는 촉매용의 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**발명의 구성 및 작용**

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법은, 기판 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 방법에 있어서, (가) 형성되는 결정의 형상과 크기를 원하는 모양과 크기로 조절하면서 상기 기판 상에 전이금속박막을 증착하는 단계; 및 (나) 상기 증착된 전이금속박막 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판 혹은 유리 기판이고, 상기 (가) 단계에서 상기 전이금속박막은 스퍼터(sputter)를 이용하여 Ni, Co, Fe 혹은 그 혼합물을 증착하여 형성하되, 상기 전이금속박막은 RF magnetron sputter 법을 이용하여 성장시키는 경우, 상기 성장되는 전이금속박막의 결정립(grain)의 밀도는 상기 RF 마그네트론 스퍼터의 파워 밀도에 역비례함을 이용하여 조절하며, 이 때 상기 전이금속박막은 상기 RF 마그네트론 파워 밀도를 0.2~ 3.0 W/cm<sup>2</sup> 정도로 조정하여 결정립(grain) 크기가 1~300 nm 가 되도록 성장시키는 것이 바람직하며, 상기 (나) 단계는 플라즈마화학증착법이나 혹은 열화학증착법에 의해 이루어지되, 상기 탄소나노튜브는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄, 프로판 가스를 포함하는 탄화가스를 이용하여 성장되며, 이 때, 상기 플라즈마 화학 증착법을 이용하는 경우에는 상기 전이금속박막이 형성된 기판을 반응로 내부에 장착한 다음 상기 탄화가스를 주입하고 상기 반응로에 100 ~ 1000 W의 파워를 인가하여 플라즈마를 발생시키면서 상기 반응로의 온도를 500 ~ 1000℃ 범위로 유지시켜 상기 반응시간을 3분 ~ 30분 범위 내에서 성장시켜 상기 성장 탄소나노튜브의 길이를 조절하는 것이 바람직하며, 상기 열화학 증착법을 이용하는 경우에는 상기 전이금속박막이 형성된 기판을 반응로 내부에 장착한 다음, 상기 탄화가스를 수십 내지 수백 sccm을 수분 내지 수십분 흘려주면서 상기 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 바람직하며, 상기 (나) 단계의 상기 열화학 증착법을 이용한 공정에서는 상기 (가) 단계에서 마스크를 이용하여 원하는 패턴대로 형성된 상기 전이금속박막을 이용하여 원하는 패턴의 상기 탄소나노튜브 패턴을 얻는 것도 바람직하다.

이하 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 전이금속박막 형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법을 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 전이금속박막 형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법은 크게 두 단계로 구성된다.

첫 번째는, 전이금속박막을 증착하는 단계로서, 스퍼터(sputter)를 이용하여 Ni, Co, Fe 혹은 그 혼합물 등을 실리콘이나 유리기판 위에 증착시키는 단계이다. 이 단계의 공정은 전이금속 증착 조건 변수에 의해 재연성 있게 전이금속박막의 형상을 조절할 수 있다는 장점이 있다. RF 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)법을 이용하는 경우 RF 파워(power) 밀도를 0.2~ 3.0 W/cm<sup>2</sup> 정도로 조정하면 결정립(grain) 크기를 1~300 nm 정도로 얻을 수 있다. 이는 결정립(grain)의 밀도가 반응로에 인가하는 파워(power) 밀도에 역비례함을 이용한 것이다.

또한, 이 공정의 경우 기판의 온도를 조절하여 결정립(grain) 크기를 조절 할 수도 있다.

도 1a 내지 도 1c는 각각 RF magnetron sputter를 이용하여 350℃ 에서 (Ni 두께 70 nm) RF power 밀도의 함수로 전이금속박막을 성장시키는 경우 변화하는 전이금속박막 표면의 형상을 보여주는 AFM 사진들이고, 도 1d는 RF 파워 밀도

에 따라 성장된 전이금속박막의 결정립의 크기 변화를 나타낸 그래프이다. RF power 밀도가 커지면 결정립(grain)의 크기가 커진다. 상기 도1d의 그래프를 보면, RF 파워 밀도가 0.2~1 W/cm<sup>2</sup>인 구간에서는 전이금속박막의 결정립 크기가 약 20nm에서 130nm까지 대략적으로 비례하게 커지는 것을 알 수 있고, RF 파워밀도가 1~3 W/cm<sup>2</sup>인 구간에서는 전이금속박막의 결정립 크기가 좀 더 완만하게 커지는 것을 알 수 있다. 또한 도1a 내지 도1c의 AFM 이미지들을 보면, 결정립의 크기가 커질수록 기판 면적에 대해 전이금속박막이 차지하는 면적의 비, 즉 전이금속박막의 밀도는 점점 작아지는 경향이 있음을 알 수 있다. 아울러, 결정립(grain) 크기의 분포도 다양해져 크기의 오차도 증가한다. 또한 온도가 증가하는 경우에도 확산이 증가하여 결정립(grain)의 크기도 어느정도 증가할 것으로 예상된다.

두 번째는 증착된 전이금속박막 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계로서, 앞서의 전이금속박막 증착 단계에 의해 준비된 기판을 화학증착법 반응로에 넣은 후 플라즈마화학증착법이나 열화학증착법에 의해 아세틸렌, 에틸렌, 메탄, 프로판 가스등을 이용하여 탄소나노튜브를 수직성장시키는 단계이다.

마이크로파의 플라즈마화학증착법을 사용하는 경우 상기 촉매금속막을 홀더 위에 올려놓고 상기 반응가스를 주입하여 플라즈마를 발생시키고(power는 100 ~ 1000 W) 반응로의 온도를 500 ~ 1000℃ 범위로 유지시켜 반응시간을 3분 ~ 30분 범위 내에서 성장된 탄소나노튜브의 길이를 조절한다.

열화학증착법을 사용하는 경우 상기 준비된 기판을 홀더 위에 올려놓고 상기 탄화가스를 수십내지 수백 sccm을 수분 내지 수십분 흘려주면 기판에 탄소나노튜브가 성장된다. 성장된 탄소나노튜브는 상기 촉매금속막 표면의 상기 미세한 결정립(grain) 위에 고순도, 고밀도로 기판에 수직방향으로 배향된다. 또 전이금속박막을 마스크를 이용하여 원하는 패턴대로 증착하여 탄소나노튜브 패턴을 얻을 수도 있다.

도 2a 내지 도 2c는 각각 마이크로파 플라즈마화학기상법을 사용하여 도 1a 내지 도 1c에 도시된 바와 같은 결정립을 갖는 전이금속 박막이 성장된 기판 위에 메탄가스를 써서 수직으로 성장시킨 탄소나노튜브를 찍은 전자현미경 사진이고, 도 2d는 반응로에 인가하는 RF 파워 밀도에 따른 탄소나노튜브의 성장속도 변화를 나타낸 그래프이다. 도시된 바와 같이, 성장된 탄소나노튜브는 수직배열되어 있으며 RF power 밀도가 감소함에 따라 탄소나노튜브밀도가 증가함을 알 수 있고, 도 2d에 도시된 바와 같이, RF power가 증가하면서 성장속도는 감소함을 알 수 있다.

도 3a 내지 도 3c는 각각 도 2a 내지 도 2c에 나타난 탄소나노튜브들을 고분해능의 TEM으로 찍은 사진들이고, 도 3d는 RF 파워 밀도에 따른 탄소나노튜브의 직경 변화를 나타낸 그래프이다. 도시된 바와 같이, RF power가 감소하면서 탄소나노튜브의 직경이 감소하고 벽의 수도 감소함을 알 수 있다. 이 결과로부터 전이금속박막의 미세구조를 조절함으로써 탄소나노튜브의 직경을 조절할 수 있다.

## 발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법은, (가) 형성되는 결정의 형상과 크기를 원하는 모양과 크기로 조절하면서 상기 기판 상에 전이금속박막을 증착하는 단계; 및 (나) 상기 증착된 전이금속박막 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함한다.

따라서, (가) 단계의 기판 준비 방법은 일반적으로 sputter를 이용하는 경우 sputtering power 밀도를 조절하거나 증착 온도 또는 열처리 온도를 변화시켜 Ni, Co, Fe 혹은 그들 혼합물의 grain 크기 및 밀도를 조절함으로써, 기존의 복잡하고 재현성이 낮은 기판 준비 과정이 개선된다. 즉, 스퍼터를 이용하여 기판을 준비하기 때문에 간단하면서도 재현성이 높아 수율을 높일 수 있는 장점이 있다. 또 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 길이 등을 전이금속박막의 증착조건을 바꾸어 조절할 수 있는 장점이 있다.

그리고, (나) 단계의 탄소나노튜브의 합성 증착은 실리콘기판이나 유리기판 위에 증착된 전이금속박막을 반응로 안으로 옮겨 플라즈마화학기상증착법이나 열화학증착법으로 메탄가스, 아세틸렌가스, 에틸렌가스, 프로판가스등의 탄화수소가스를 반응로 내에 흘려주어, 상기 촉매금속막 위에 탄소나노튜브를 성장시킴으로써, 대면적, 저온 성장이 가능하여 대량합성에 효율적이다.

따라서, 이러한 기판 위에 직접 열화학기상증착법에 의해 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 기존의 전기방전법이나 레이저 증착법 또는 다공질 물질이나 다공질 기판위에 화학기상증착법으로 성장시킨 탄소나노튜브에 비해서 고순도이고 고밀도이면서도 대면적 성장이 가능하기 때문에 수율이 매우 높고 복잡한 정제과정이 필요하지 않고 재현성이 높아 FED(field

emission display) 등 각종 소자에 적용할 경우 매우 효율적이고 우수한 특성을 갖게되므로 광소자, 전자소자, 광전소자 분야에 있어서 새로운 응용이 기대된다. 뿐만 아니라 grain 크기와 밀도의 제어에 의해 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 길이 등을 변화시킬수 있기 때문에 필요에 따라 다양한 특성을 갖는 탄소나노튜브를 수직성장 할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

기관 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 방법에 있어서,

(가) 형성되는 결정의 형상과 크기를 원하는 모양과 크기로 조절하면서 상기 기관 상에 전이금속박막을 증착하는 단계; 및

(나) 상기 증착된 전이금속박막 상에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;를 포함하고,

상기 (가) 단계에서 상기 전이금속박막은 RF 마그네트론 스퍼터(RF magnetron sputter) 법을 이용하여 성장시키되, 상기 RF 마그네트론 파워 밀도를 0.2~ 3.0 W/cm<sup>2</sup> 정도로 조정하여 결정립(grain) 크기가 1~300 nm 가 되도록 성장시키는 것을 특징으로 하는 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 (나) 단계는 플라즈마화학증착법이나 혹은 열화학증착법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 (나) 단계에서 상기 탄소나노튜브는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄, 프로판 가스를 포함하는 탄화가스를 이용하여 성장되는 것을 특징으로 하는 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,



상기 (나) 단계에서 상기 플라즈마 화학 증착법은 상기 전이금속박막이 형성된 기판을 반응로 내부에 장착한 다음 상기 탄화가스를 주입하고 상기 반응로에 100 ~ 1000 W의 파워를 인가하여 플라즈마를 발생시키면서 상기 반응로의 온도를 500 ~ 1000℃ 범위로 유지시켜 상기 반응시간을 3분 ~ 30분 범위 내에서 성장시켜 상기 성장 탄소나노튜브의 길이를 조절하는 것을 특징으로 하는 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법.

**청구항 9.**  
삭제

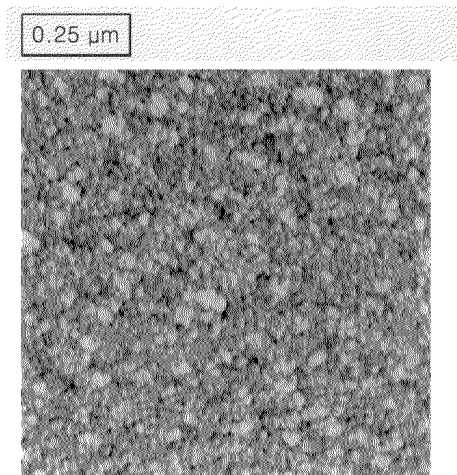
**청구항 10.**

제8항에 있어서,

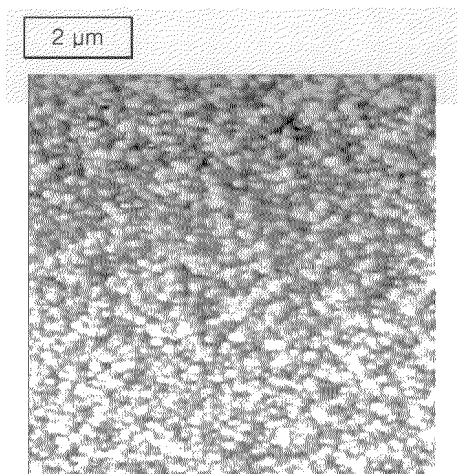
상기 (나) 단계의 상기 열화학 증착법을 이용한 공정에서는 상기 (가) 단계에서 마스크를 이용하여 원하는 패턴대로 형성된 상기 전이금속박막을 이용하여 원하는 패턴의 상기 탄소나노튜브 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 전이금속박막형상 제어에 의한 탄소나노튜브의 수직 성장 방법.

**도면**

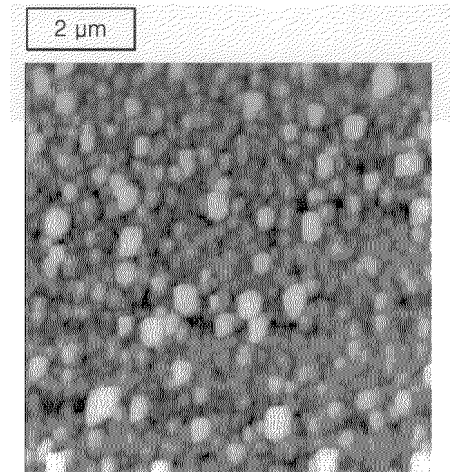
도면1a



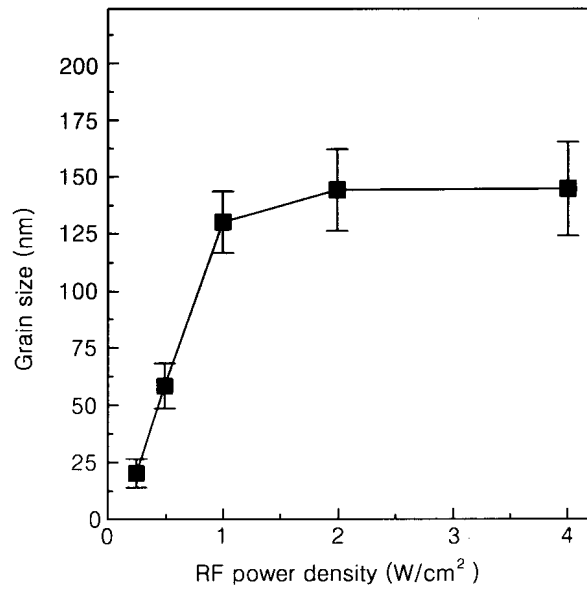
도면1b



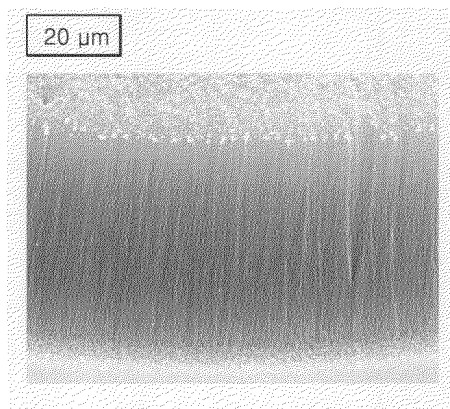
도면1c



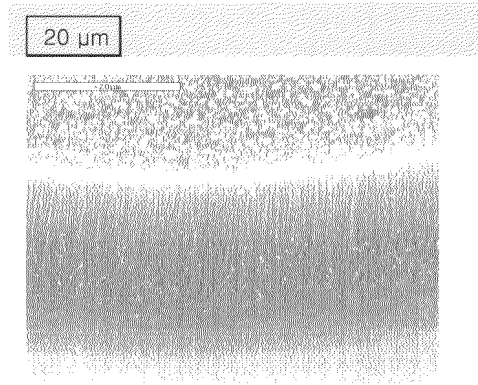
도면1d



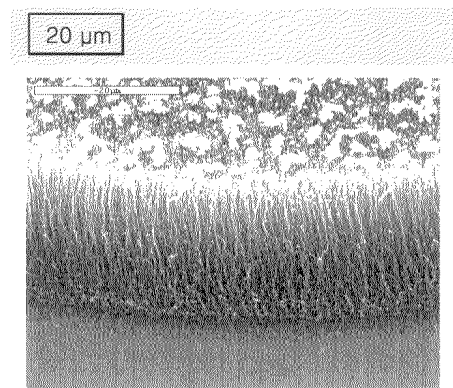
도면2a



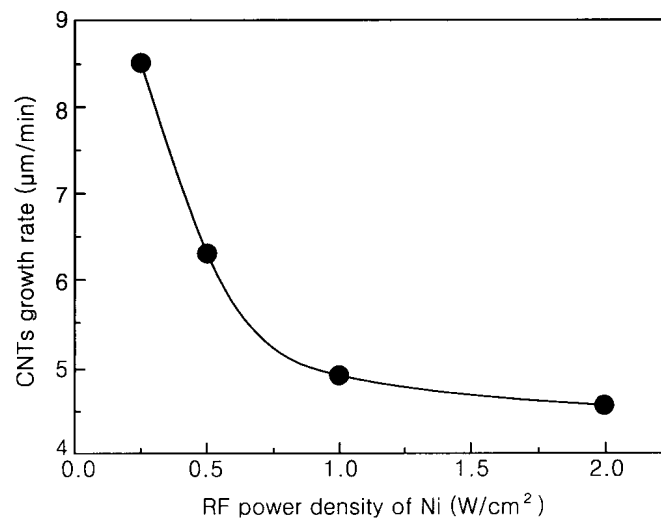
도면2b



도면2c

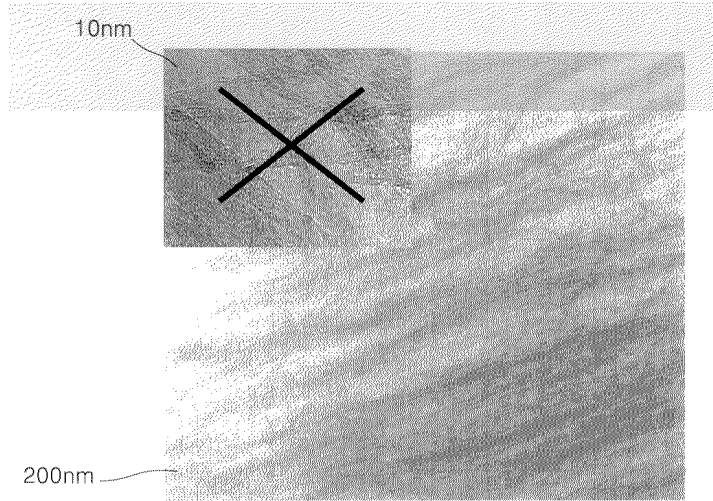


도면2d

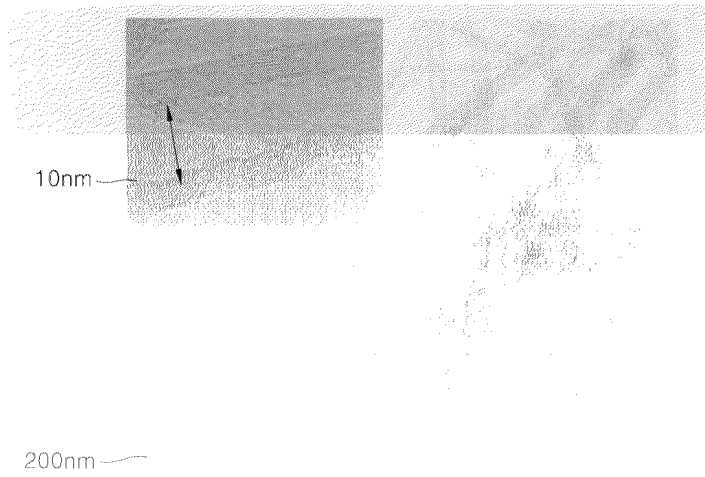




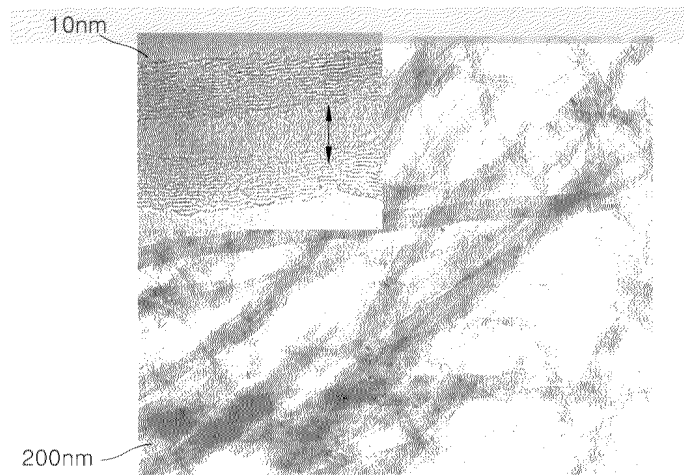
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

