



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030140
(43) 공개일자 2011년03월23일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0088132

(22) 출원일자 2009년09월17일

심사청구일자 2009년09월17일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자

최원석

대전광역시 유성구 덕명동 13

서재근

대전광역시 서구 갈마동 갈마아파트 204동 403호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

윤여표

전체 청구항 수 : 총 12 항

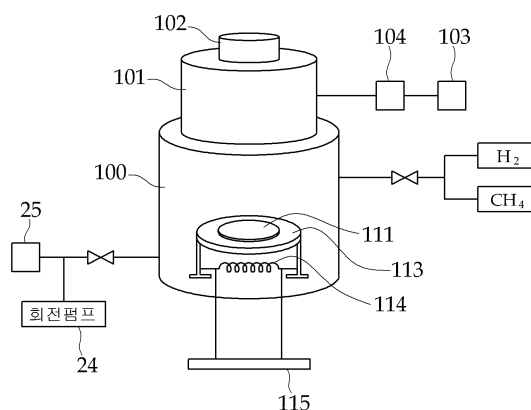
(54) 금속 프리 탄소나노튜브의 제조장치 및 제조 방법

(57) 요약

금속 촉매를 사용하지 않고 탄소를 촉매로 사용하여 글라스 또는 플라스틱 위에 탄소로만 구성된 탄소나노튜브를 대면적으로 직접 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브를 제조하는 장치 및 방법에 관한 것으로, 진공 챔버 내의 기판을 지지하는 지지수단, 상기 지지수단을 회전시키는 회전 모터부, 상기 기판에 촉매층으로서 비정질 탄소막을 퇴적시키기 위한 복수 개의 타겟과 상기 촉매층을 RF 마그네트론 스퍼터링(radio frequency magnetron sputtering) 방법을 이용하여 형성하는 촉매형성수단을 구비한 촉매층 형성장치 및 메인 챔버에 플라즈마를 인가하는 플라즈마 작용기, 상기 플라즈마 작용기에 마이크로파를 인가하는 마이크로파 형성수단, 상기 메인 챔버 내의 기판에 열을 인가하는 텅스텐 필라멘트, 상기 메인 챔버 내로 가스를 균일하게 분배하는 가스분배기 및 탄소나노튜브 성장을 위해 메탄(CH_4) 가스와 수소(H_2) 가스를 공급할 수 있도록 결합된 가스공급수단을 구비한 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 포함하는 구성을 마련한다.

상기와 같은 금속 프리 탄소나노튜브를 제조하는 장치 및 방법을 이용하는 것에 의해, 글라스 기판 위에 탄소나노튜브를 합성시킬 때 정제, 커팅, 분산 및 증착하는 공정을 생략할 수 있고, 불순물의 함유량이 없는 투명전극을 형성할 수 있어 제조 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, IT0와 같은 회소성을 지닌 물질이 아닌 탄소나노튜브를 대량으로 공급할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이유성

대전광역시 유성구 반석동 반석마을아파트 602동
2404호

이재형

경기도 과주시 교하읍 야당2리 자유로아이파크아파
트 104동 102호

홍병유

경기도 수원시 장안구 천천동 333번지 푸르지오아
파트 124동 804호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-0194

부처명 한술진흥재단

연구관리전문기관

연구사업명 기초연구과제지원

연구과제명 반사방지막과 광전극 개선을 통한 염료감응형 태양전지의 효율향상

기여율

주관기관 한밭대학교

연구기간 2008.11.01 ~ 2009.10.31

특허청구의 범위

청구항 1

기관상에 탄소나노튜브를 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치로서,

진공 챔버 내의 기관을 지지하는 지지수단, 상기 지지수단을 회전시키는 회전 모터부, 상기 기관에 촉매층으로서 비정질 탄소막을 퇴적시키기 위한 복수 개의 타겟과 상기 촉매층을 RF 마그네트론 스퍼터링(radio frequency magnetron sputtering) 방법을 이용하여 형성하는 촉매형성수단을 구비한 촉매층 형성장치 및

메인 챔버에 플라스마를 인가하는 플라스마 작용기, 상기 플라스마 작용기에 마이크로파를 인가하는 마이크로파 형성수단, 상기 메인 챔버 내의 기관에 열을 인가하는 텅스텐 필라멘트, 상기 메인 챔버 내로 가스를 균일하게 분해하는 가스분배기 및 탄소나노튜브 성장을 위해 메탄(CH_4) 가스와 수소(H_2) 가스를 공급할 수 있도록 결합된 가스공급수단을 구비한 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MPECVD 장치는 상기 텅스텐 필라멘트로 DC 전원을 공급하는 제1 전원공급 수단을 더 포함하고,

상기 전원공급 수단은 상기 텅스텐 필라멘트를 가열시켜 상기 메인 챔버 내의 기관 주위 온도를 350°C 내지 550°C 로 유지시키는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 회전 모터부는 상기 지지수단을 약 1700rpm으로 회전시키는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 RF 마그네트론 스퍼터링 방법은 아르곤 가스(Ar), 산소 가스(O_2) 및 질소 가스(N_2)를 사용하는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전원공급 수단은 상기 텅스텐 필라멘트를 가열시켜 상기 메인 챔버 내의 기관 주위 온도를 550°C 로 유지시키는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 메인 챔버 내의 기관은 글라스 기관 또는 유연한 기관인 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유연한 기관은 플라스틱 기관인 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 메인 챔버 내의 기관의 촉매층은 상기 수소 가스를 사용하여 3분 동안 전처리되는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 진공 챔버 내의 기관은 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol) 및 증류수(D.I. water)로 각각 약 10 분간 세정되는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치.

청구항 10

기관상에 탄소나노튜브를 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브 제조방법으로서,

(a) 진공 챔버를 구비한 RF 마그네트론 스퍼터링 방식을 통하여 진공 챔버 내의 기관에 촉매층을 형성하는 단계 및

(b) 상기 단계(a)에서 형성된 기관상의 촉매층을 이용하고, 메인 챔버를 구비한 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 사용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하며,

상기 탄소나노튜브 성장을 위해 상기 메인 챔버로 메탄(CH_4) 가스와 수소(H_2) 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 단계(b)에서 기관 주위 온도는 350°C 내지 550°C 로 유지되는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 단계(a)에서 기관은 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol) 및 증류수(D.I. water)로 각각 약 10 분간 세정되고,

상기 단계(b)에서 기관의 촉매층은 상기 수소 가스를 사용하여 3분 동안 전처리되는 것을 특징으로 하는 금속 프리 탄소나노튜브 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 프리 탄소나노튜브(metal-free carbon nanotube)의 제조장치 및 제조 방법에 관한 것으로서, 특히 금속 촉매를 사용하지 않고 탄소를 촉매로 사용하여 글라스 또는 플라스틱 위에 탄소로만 구성된 탄소나노튜브를 대면적으로 직접 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브를 제조하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 탄소나노튜브는 기계적, 화학적 특성이 좋으며, 수 나노미터 또는 수십 나노미터의 직경에서 마이크로미터 단위로 길게 형성시킬 수 있으며, 전기적 도전성이 우수하여 전자 소자로서의 응용성이 매우 뛰어나다.

[0003] 또한, 탄소나노튜브는 매우 얇은 막을 형성할 뿐만 아니라 유연성이 뛰어나 소자의 재료로서 주목을 받고 있으며, 이에 탄소나노튜브를 다양한 소자에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0004] 이러한 탄소나노튜브는 안락의자(arm-chair) 구조일 때는 도전성을, 지그재그(zig-zag) 구조일 때는 반도체성을

나타내는 특성을 갖는 것으로, 전계방출 디스플레이(Field emission display, 이하 FED라 함)와 같은 디스플레이 소자, 투명전도막(TCO), 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지 등 많은 분야에서 연구되고 있다.

- [0005] 탄소나노튜브를 FED와 같은 디스플레이 소자에 적용하기 위해서는 탄소나노튜브 합성 시, 디스플레이 소자의 기판이 변형(strain)되지 않아야 한다. 그리고 고순도의 탄소나노튜브를 대면적 기판 위에 수직으로 정렬하여 합성할 수 있어야 한다. 또 탄소나노튜브의 직경, 길이, 기판상의 밀도 및 균일도 등을 용이하게 조절할 수 있어야 한다.
- [0006] 현재까지 알려진 방법으로는 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 전기방전법, 레이저 증착법 또는 열화학기상 증착법 등이 있다.
- [0007] 상기 전기방전법이나 레이저 증착법에 따라 탄소나노튜브를 합성하면 나노튜브의 직경이나 길이를 조절하기 어렵고 수율이 낮다. 또 탄소나노튜브 이외에도 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 동시에 다량으로 생성되기 때문에 반드시 복잡한 정제과정을 수반한다. 따라서 대면적으로 다량으로 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 불가능하였다.
- [0008] 또한, 상기 열화학기상 증착법에 따르면 기판 위에서 탄소나노튜브를 성장시킨다. 이 방법에 따르면 기판의 다공질 구멍 내에 촉매 금속을 매몰시키기 위한 기판 처리 과정이 복잡하고 장시간이 소요된다. 따라서 직경 조절이 어렵고 수율이 낮고, 대면적 기판에 다량의 탄소나노튜브를 성장시키는데 한계가 있으며, 700℃ 이상의 고온에서 합성을 한다. 따라서 변형 온도가 650℃ 이하로 알려져 있는 각종 디스플레이소자를 기판으로 널리 사용되는 유리 기판, 예를 들어 고강도 유리(550℃ 이하), 일반적인 유리(570℃ 이하) 또는 soda 석회 유리(550℃ 이하) 상에 탄소나노튜브를 형성하는 것이 불가능한 문제점이 있었다.
- [0009] 이러한 문제를 해결하기 위한 기술의 일 예가 하기 문헌 1(대한민국 등록특허공보 10-0480663호 :2005.04.06 등록)에 개시되어 있다.
- [0010] 상기 문헌 1에는 강화유리 또는 ITO-유리 등의 유리질 기판상에 전도성 금속층으로 크롬 및 전이금속 촉매층으로 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금을 차례로 증착시키는 단계, 상기 촉매층을 식각 가스에 의한 유도결합형 플라즈마를 이용하여 식각시키는 단계 및 촉매층이 형성된 기판상에 탄소원료가스와 촉매가스를 별도로 주입하고, 주입된 원료가스를 전기저항 열선에 의해 우선 분해시키는 동시에, 기판에 직류 바이어스를 인가하면서, 촉매가스에 의해 RF 플라즈마를 생성시켜 탄소나노튜브를 수직 배향으로 성장시키는 단계를 포함하는 변형된 유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법에 의한 탄소나노튜브의 합성방법을 제시하고 있다.
- [0011] 그러나, 촉매로 금속(니켈, 철, 코발트 등)을 사용하는 상기 등록공보에 개시된 기술에 있어서는 금속 촉매들이 탄소나노튜브의 성장 후 나노튜브에 남아 소자에 적용 시 불순물로 작용할 수 있다는 문제가 있었다.
- [0012] 또, 탄소나노튜브를 대면적 소자에 활용하는 경우 성장된 나노튜브를 고르게 펼치고 고정시키는 요구에 부적합하며, 금속 촉매층에서 파생되는 불순물들이 삽입되어 순도가 높은 탄소나노튜브를 성장시킬 수 없는 문제점이 있었다.
- [0013] 또한 상기와 같은 상기 문헌 1의 문제를 해결하기 위한 기술의 일 예가 하기 문헌 2 및 문헌 3(대한민국 등록특허공보 10-0850499호 : 2008.08.05 등록)에 개시되어 있다.
- [0014] 상기 문헌 2에는 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 PECVD장비를 사용하여 Si 이나 SiO₂ 기판 위에 CH₄과 H₂를 사용하여 탄소나노튜브를 900℃에서 성장시켰다.
- [0015] 그러나 상기 문헌 2의 기술에 있어서는 SiO₂를 촉매로 사용하여 금속불순물을 포함하지 않고 있지만, 고온공정(900℃)을 수반하기 때문에 유리나 유연한 기판(glass or flexible substrate)에는 사용이 불가능하다는 문제가 있었다.
- [0016] 또 도 7은 상기 문헌 3에 따른 고밀도 탄소나노튜브 제조장치에서 탄소나노튜브 성장을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이다.
- [0017] 도 7에 도시한 바와 같이, 상기 문헌 3의 탄소나노튜브 성장 장치는 기판(100)을 지지하는 지지수단(110), 상기 지지수단(110)이 설치된 진공 챔버(120), 상기 지지수단(110)을 진공 챔버(120) 내에 고정시키는 지그(130), 아르곤 가스(Ar), 암모니아 가스(NH₃) 및 아세틸렌 가스(C₂H₂)를 공급하기 위한 가스공급라인(131), 상기 진공 챔버(120) 냉각을 위한 냉각라인(132), 상기 진공 챔버(120) 내의 기판(100)에 열을 인가하는 텅스텐 필라멘트, 상기 진공 챔버(120) 내로 가스를 균일하게 분해하여 주는 가스분배기, 상기 텅스텐 필라멘트로 DC 전원을 공급

하는 제1 전원공급수단(160), 상기 가스분배기 및 지지수단(110)에 DC 전원을 공급하여 플라즈마를 발생하도록 하는 제2 전원공급수단(170), 상기 제2 전원공급수단(170)에 각각 연결된 흑연 타겟(180) 및 탄소나노튜브 성장시 암모니아 가스(NH_3) 및 아세틸렌 가스(C_2H_2)를 순차적으로 주입하도록 제어하는 가스제어수단으로 구성되어 있다.

[0018] 그러나, 상기 문헌 3에 있어서는 비대칭 마그네트론 스퍼터링(CFUBM sputtering) 방식을 통하여 형성한 촉매층을 이용하여 열 필라멘트 플라즈마 화학 기상 증착법(Hot Filament Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, HF-PECVD)으로 탄소나노튜브를 성장시키고, 탄소나노튜브 성장이 600 °C에서 실행되므로, 플라스틱과 같은 유연한 기판에는 사용이 불가능하다는 문제가 있었다.

[0019] [문헌 1] 대한민국 등록특허공보 10-0480663호(2005.04.06 등록)

[0020] [문헌 2] Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates Shaoming Huang,* Qiran Cai, Jiangying Chen, Yong Qian, and Lijie Zhang J. AM. CHEM. SOC. 9 VOL. 131, NO. 6, 2009 2094-2095

[0021] [문헌 3] 대한민국 등록특허공보 10-0850499호(2008.08.05 등록)

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0022] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 금속촉매를 사용하지 않고 글라스 기판 또는 유연한 기판 위에 직접 성장시킴으로써 탄소나노튜브를 기판 위에 고르게 펼치고 고정시키는 공정이 요구되지 않고 금속불순물이 존재하지 않는 금속 프리 탄소나노튜브의 제조장치 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 다른 목적은 금속 촉매를 사용하지 않고 카본 촉매를 사용하여 글라스 기판 또는 유연한 기판인 플라스틱 위에 탄소로만 구성된 탄소나노튜브를 대면적으로 직접 성장시킬 수 있는 금속 프리 탄소나노튜브의 제조장치 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0024] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브의 제조장치는 기판상에 탄소나노튜브를 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치로서, 진공 챔버 내의 기판을 지지하는 지지수단, 상기 지지수단을 회전시키는 회전 모터부, 상기 기판에 촉매층으로서 비정질 탄소막을 퇴적시키기 위한 복수 개의 타겟과 상기 촉매층을 RF 마그네트론 스퍼터링(radio frequency magnetron sputtering) 방법을 이용하여 형성하는 촉매형성수단을 구비한 촉매층 형성장치 및 메인 챔버에 플라즈마를 인가하는 플라즈마 작용기, 상기 플라즈마 작용기에 마이크로파를 인가하는 마이크로파 형성수단, 상기 메인 챔버 내의 기판에 열을 인가하는 텅스텐 필라멘트, 상기 메인 챔버 내로 가스를 균일하게 분배하는 가스분배기 및 탄소나노튜브 성장을 위해 메탄(CH_4) 가스와 수소(H_2) 가스를 공급할 수 있도록 결합된 가스공급수단을 구비한 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 MPECVD 장치는 상기 텅스텐 필라멘트로 DC 전원을 공급하는 제1 전원공급 수단을 더 포함하고, 상기 전원공급 수단은 상기 텅스텐 필라멘트를 가열시켜 상기 메인 챔버 내의 기판 주위 온도를 350°C 내지 550°C로 유지시키는 것을 특징으로 한다.

[0026] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 회전 모터부는 상기 지지수단을 약 1700rpm으로 회전시키는 것을 특징으로 한다.

[0027] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 RF 마그네트론 스퍼터링 방법은 아르곤 가스(Ar), 산소 가스(O_2) 및 질소 가스(N_2)를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 전원공급 수단은 상기 텅스텐 필라멘트를

가열시켜 상기 메인 챔버 내의 기판 주위 온도를 550℃로 유지시키는 것을 특징으로 한다.

- [0029] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 메인 챔버 내의 기판은 글라스 기판 또는 유연한 기판인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 유연한 기판은 플라스틱 기판인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 메인 챔버 내의 기판의 촉매층은 상기 수소 가스를 사용하여 3분 동안 전처리되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에 있어서, 상기 진공 챔버 내의 기판은 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol) 및 증류수(D.I. water)로 각각 약 10 분간 세정되는 것을 특징으로 하는 한다.
- [0033] 또한 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브의 제조 방법은 기판상에 탄소나노튜브를 성장시키는 금속 프리 탄소나노튜브 제조방법으로서, (a) 진공 챔버를 구비한 RF 마그네트론 스퍼터링 방식을 통하여 진공 챔버 내의 기판에 촉매층을 형성하는 단계 및 (b) 상기 단계(a)에서 형성된 기판상의 촉매층을 이용하고, 메인 챔버를 구비한 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 장치를 사용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하며, 상기 탄소나노튜브 성장을 위해 상기 메인 챔버로 메탄(CH_4) 가스와 수소(H_2) 가스를 공급하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- [0034] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브의 제조장치 및 제조 방법에 의하면, 대량 생산을 위한 정제, 커팅 및 분산이라는 공정상의 문제를 해결할 수 있다는 효과가 얻어진다.
- [0035] 즉, 본 발명에 의하면, 기존의 단점을 보완한 기술로서 글라스 기판 위에 탄소나노튜브를 합성시킬 때 정제, 커팅, 분산 및 증착하는 공정을 생략할 수 있고, 불순물의 함유량이 없는 투명전극을 형성할 수 있어 제조 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, ITO와 같은 희소성을 지닌 물질이 아닌 탄소나노튜브를 대량으로 공급할 수 있다는 효과가 얻어진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.
- [0037] 먼저 본 발명의 개념에 대해 설명한다.
- [0038] 본 발명은 MPECVD(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법으로 글라스 기판상에 금속 프리의 탄소나노튜브를 성장시키는 것이다.
- [0039] MPECVD 방법은 마이크로파(2.45GHz) 플라즈마를 이용하여 650℃ 이하의 저온에서 수직으로 배열된 나노튜브를 성장시킬 수 있는 장치로써, 메탄가스를 원료가스로 하고, 메탄의 분해를 촉진시키기 위해 수소 가스를 사용한다. 또 MPECVD 방법은 마이크로파 플라즈마를 발생시키면, 비교적 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있으며, 플라즈마 파워(300W-1500W)가 다른 CVD에 비해 비교적 큰 편으로 질이 좋은 나노튜브를 성장시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0040] 또 본 발명에서는 비정질 탄소(amorphous carbon : a-C)막이 금속 프리의 탄소나노튜브를 성장시키도록 촉매층으로 사용된다. a-C 막은 실온에서 카본 타겟을 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링(radio frequency magnetron sputtering) 방법으로 글라스 기판상에 퇴적된다. 탄소나노튜브는 메탄(CH_4)과 수소(H_2) 가스를 사용하는 MPECVD 방법에 의해 마련된다. 또한 본 발명은 700℃에서 H_2 를 사용하여 a-C 촉매층이 전처리하고, 탄소나노튜브는 각각 350℃, 450℃와 550℃의 온도에서 성장시키고, 다른 조건은 고정하였다.
- [0041] 본 발명에 따른 온도에 대한 탄소나노튜브의 성장 상태는 FE-SEM(field emission scanning electron

microscopy)으로 관찰하였다.

- [0042] 이하, 본 발명의 구성을 도면에 따라서 설명한다.
- [0043] 또한, 본 발명의 설명에 있어서는 동일 부분은 동일 부호를 붙이고, 그 반복 설명은 생략한다.
- [0044] 도 1은 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에서 촉매층 형성을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에서 탄소나노튜브 성장을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이다.
- [0045] 먼저, 도 1에 따른 RF 마그네트론 스퍼터링 장치에 대해 설명한다.
- [0046] 도 1에 도시된 바와 같이, 촉매층 형성을 위한 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 구성은 진공 챔버(10), 진공 챔버(10) 내에서 코닝 기관(11)을 지지하는 지지수단(13), 상기 지지수단(13)을 진공 챔버(10) 내에서 회전시키는 회전 모터부(14), 아르곤 가스(Ar), 산소 가스(O₂) 및 질소 가스(N₂)를 공급하기 위한 가스공급라인, 상기 진공 챔버(10) 내에 마련되고, 상기 코닝 기관(11)에 카본을 증착시키기 위한 한 쌍의 타겟(15,16), 상기 한 쌍의 타겟(15,16)에 각각 200W의 전원을 공급하는 제1 및 제2의 RF 파워(22,23), 상기 제1 및 제2의 RF 파워(22,23)에서의 출력을 매칭시키는 제1 및 제2의 RF 매칭부(20,21), 상기 진공 챔버(10)에서 처리된 가스를 회수하기 위한 회전 펌프(24) 및 회수 가스저장부(25)를 구비한다.
- [0047] 또 상기 진공 챔버(10)에서 사용되는 가스의 공급 및 회수를 위해서는 다양한 밸브들이 사용되며, 특히 상기 공급라인에는 각각의 가스의 유량을 제어하기 위해 MFC(Mass Flow Controller)이 마련된다.
- [0048] 이러한 RF 스퍼터를 사용하여 카본을 코닝 기관(11) 위에 증착시키는 조건은 다음과 같은 조건에서 실행하였다.
- [0049] 상기 진공 챔버(10)의 기본 압력은 1×10^{-5} torr로 유지되고, 작업시의 압력은 3×10^{-3} torr로 유지된다. 또 본 발명에서는 성장 시간을 20분, 성장 온도는 상온으로 하였다. 또한, 가스의 공급률은 예를 들어 아르곤 가스를 40sccm으로 공급되게 하며, 상기 회전 모터부(14)는 지지수단(13)을 1700rpm으로 회전시키는 조건으로 하였다.
- [0050]
- [0051] 다음에, 도 2에 도시된 MPECVD 장치에 대해 설명한다.
- [0052] 메인 챔버(100)의 양측에는 가스의 흡입/배출을 위한 가스 입/출입구가 설치되어 있다. 메인 챔버(100)의 상측에는 플라즈마 작용기(101)가 결합되고, 플라즈마 작용기(101)의 상부에는 관찰부(102)가 마련된다.
- [0053] 또, 상기 플라즈마 작용기(102)에는 마이크로파 생성부(103)와 마이크로파 생성부(103)에서 생성된 마이크로파를 플라즈마 작용기(102)에 공급되는 작용 가스에 매칭시키는 마이크로파 파워 매칭부(104)가 결합된다.
- [0054] 또한 상기 메인 챔버(100)의 내부에는 금속성, 예를 들어 스테인리스 튜브가 수직으로 설치되어 있고, 그 상단에 기관(111)을 탑재하도록 그래파이트 스테이지(graphite stage)로 이루어진 기관 홀더(113)가 마련된다.
- [0055] 상기 메인 챔버(100) 내에는 기관(111)에 열을 인가하는 텅스텐 필라멘트(114)가 마련되고, 제1 전원공급 수단(115)은 상기 텅스텐 필라멘트(114)로 DC 전원을 공급하고 상기 텅스텐 필라멘트(114)를 가열시켜 상기 기관(111) 주위 온도를 350℃ 내지 550℃로 유지시킨다.
- [0056] 또 가스 입/출입구에는 각각 상기 메인 챔버(100) 내로 가스를 균일하게 유지하여 주는 가스분배기(미도시)가 마련된다. 상기 가스분배기에는 메탄(CH₄) 가스와 수소(H₂) 가스를 공급할 수 있도록 결합된 가스공급수단이 결합되어 있다. 상기 가스공급수단은 메인 챔버(100) 내부에 메탄 가스와 수소 가스를 공급하기 위해 도 2의 우측에 도시된 바와 같이, 메인 챔버(100)의 상부에 일단이 결합된 제1 파이프라인, 제1파이프라인의 중간에 결합된 밸브, 상기 제1 파이프라인의 타단에 마련된 수소 가스 봄베(bombe) 및 메탄 가스 봄베를 구비한다.
- [0057] 또한 상기 가스 출입구에는 가스회수수단으로서 도 2의 좌측에 도시된 바와 같이, 메인 챔버(100)의 하부에 마련된 제2 파이프라인 및 밸브와 가스를 강제적으로 회수하기 위한 회전 펌프(24) 및 회수 가스저장부(25)가 마련된다.
- [0058] 이러한 MPECVD 장치를 사용하여 탄소나노튜브를 기관(111) 위에 성장시키는 조건은 다음과 같은 조건에서 실행

하였다.

- [0059] 상기 기판(111)은 코닝 기판이며, 상기 메인 챔버(100)의 기본 압력은 3×10^{-3} torr로 유지되고, 작업시의 압력은 16torr로 유지되며, 마이크로파 생성부(103)의 파워는 800W로 한다. 또 본 발명에서는 탄소나노튜브의 성장을 관찰하기 위해 성장 시간을 5, 15, 30분으로 하고, 성장 온도는 350℃, 450℃, 550℃로 하였다. 또한, 가스의 공급률은 예를 들어 CH₄ 가스를 10sccm, H₂ 가스를 80sccm으로 공급되게 하며, 전처리로는 3분 동안 H₂ 가스를 80sccm로 공급하며 550℃에서 실행하였다.
- [0060] 이와 같이 구성된 본 발명의 실시예에 따른 동작 과정을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0061] 먼저, 탄소나노튜브가 형성될 코닝 기판(11)상에 촉매층을 형성한다. 이를 위해 a-C 막이 RF 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 코닝 글라스(Corning glass (3714)) 기판(11)상에 예를 들어 2cm × 2cm로 퇴적되었다.
- [0062] 상기 기판(11)을 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 메탄올(methanol) 및 증류수(D.I. water)로 각각 약 10 분간 세정한다. 스퍼터링 용 진공 챔버(10)는 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)에 의해 기본압력 1×10^{-5} torr로 감압된다. 또 고순도(99.999%)의 아르곤(Ar) 가스가 스퍼터링 가스로서 사용되고, 순수 (99.99%) 4-인치 카본 타겟(15,16)이 한 쌍 마련되어 a-C 막으로 퇴적되도록 사용된다. 카본 타겟(15,16)은 Ar 플라즈마에 의해 약 5분간 세정되도록 프리 스퍼터(pre-sputter)된다. 타겟(15,16)과 기판(11) 사이는 약 6cm의 거리를 유지한다. 또, 기판(11)은 회전 모터부(14)에 의해 약 1,700rpm으로 회전시키고, 다른 조건은 고정하였으며, 작업 압력은 3mtorr이고, 실온에서 퇴적하였다. 또한 카본 타겟(15,16)에는 15.56MHz로 RF 파워가 인가된다.
- [0063] 도 3은 실온에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 글라스 기판(11)상에 퇴적된 a-C 촉매층의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. a-C 촉매층은 45nm 이다.
- [0064] 다음에, 코닝 기판(11)상에 a-C 촉매층이 형성된 기판(111) 위에 탄소나노튜브를 성장시키기 위해, 상기 기판(111)을 메인 챔버(100)에 장착하고, 전처리 가스로서 수소(H₂) 가스와 카본 소스로서 메탄(CH₄)가스를 사용하여 MPECVD 방법에 의해 탄소나노튜브를 성장시켰다.
- [0065] H₂ 가스를 사용하여 a-C 촉매층이 약 550℃에서 전처리되고, 탄소나노튜브는 각각 350℃, 450℃과 550℃의 온도에서 성장시키고, 다른 조건은 고정하였다. 온도에 대한 탄소나노튜브의 성장 상태는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였다.
- [0066] 즉, 전처리 완료 후, 메인 챔버(100)의 기본 압력을 3×10^{-3} torr로 유지하고, CH₄ 가스를 10sccm, H₂ 가스를 80sccm으로 공급한 다음, 압력을 16torr로 유지하며 작업하였으며, 제1 전원공급 수단(115)으로부터 음의 직류 바이어스(300V)가 인가하며 탄소나노튜브를 성장시킨다. 또 비교 평가를 위해 성장 시간을 5, 15, 30분으로 하고, 성장 온도는 350℃, 450℃, 550℃로 하여 탄소나노튜브가 형성되도록 한다.
- [0067] 일반적으로, 금속 촉매층을 구비한 탄소나노튜브를 성장시키는 경우, 촉매층의 전처리는 탄소나노튜브의 형성에 영향을 끼친다. 550℃와 800 W에서 전처리된 a-C 촉매층에서 탄소나노튜브는 3분 동안의 변화가 확인되었다.
- [0068] 도 4는 H₂ 플라즈마, 550℃ 와 RF 파워 800 W에서 전처리(pre-treated)된 a-C 막의 단면도(도 4(a))이고, 표면부(도 4(b)) 이다. SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이, 플라즈마 처리는 a-C 촉매층을 변화시켰다.
- [0069] 도 5는 성장 온도 및 시간(각각 5분, 15분, 30분)에 따른 탄소나노튜브의 단면 SEM 사진으로서, (a)는 350℃, (b)는 450℃, (c)는 550℃이다. 도 5(a)의 350℃ 경우, 충분한 에너지 온도를 갖지 못하므로, 어떠한 성장시간에서도 탄소나노튜브를 얻지 못했다. 도 5(b)의 450℃ 경우, 탄소나노튜브를 얻었지만, 수직으로 이루어지지 않으며 저밀도를 가졌다. 도 5(c)에서 비교적 고온인 550℃ 경우, 우수한 배열의 탄소나노튜브를 얻었고, 수직으로 성장하고 매우 고밀도를 나타내었다.
- [0070] 도 6은 550℃에서 30분 수직으로 성장된 탄소나노튜브의 상세 사진으로서, (a)는 상면도이고, (b)는 저면도이며, 높이와 폭이 각각 약 9.094μm, 13nm 이었다.

[0071] 보다 높은 처리 온도에서, 매우 밀집(dense)된 탄소나노튜브를 얻었다.

[0072] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

[0073] 즉 상기 실시예의 설명에서는 글라스 기판을 예로 하여 설명하였지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 유연한 기판인 플라스틱 기판에도 적용가능하다.

산업이용 가능성

[0074] 본 발명은 투명전도막(TCO), 염료감응형 태양전지(DSSC), 박막태양전지, 태양전지, 디스플레이 등 탄소나노튜브를 사용한 대면적 기판(유리 또는 플라스틱)이 요구되는 분야에 이용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0075] 도 1은 본 발명에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에서 촉매층 형성을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이다.

[0076] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 금속 프리 탄소나노튜브 제조장치에서 탄소나노튜브 성장을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이다.

[0077] 도 3은 a-C 촉매층의 SEM 사진으로서, (a)는 단면도이고, (b)는 표면부 이다.

[0078] 도 4는 전처리(pre-treated) a-C 촉매층의 SEM 사진으로서, (a)는 단면도이고, (b)는 표면부 이다.

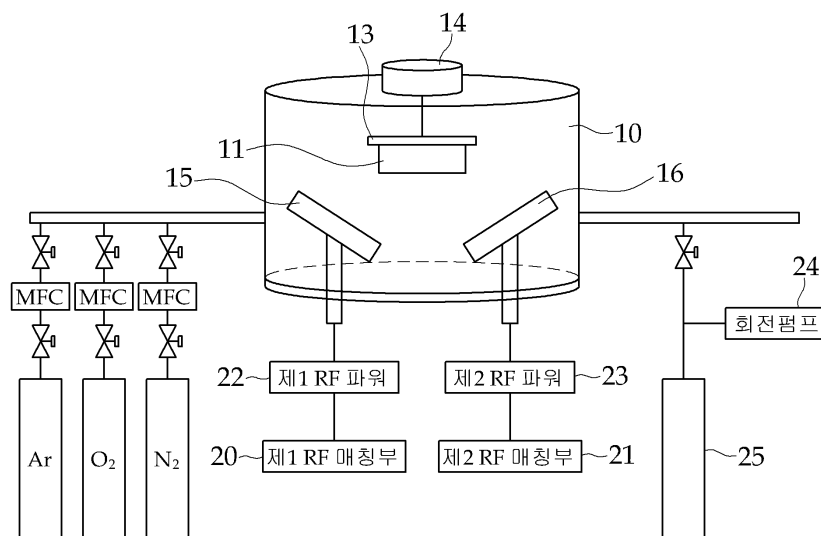
[0079] 도 5는 성장 온도 및 시간에 따른 탄소나노튜브의 단면 SEM 사진으로서, (a)는 350℃, (b)는 450℃, (c)는 550℃ 이다.

[0080] 도 6은 550℃에서 30분 성장된 탄소나노튜브의 상세 사진으로서, (a)는 상면도이고, (b)는 저면도 이다.

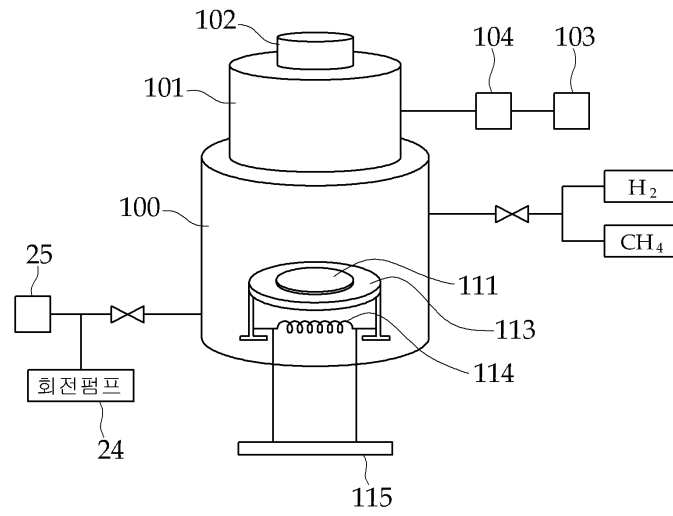
[0081] 도 7은 종래의 고밀도 탄소나노튜브 제조장치에서 탄소나노튜브 성장을 위한 장치의 구성을 간략하게 보인 구성도이다.

도면

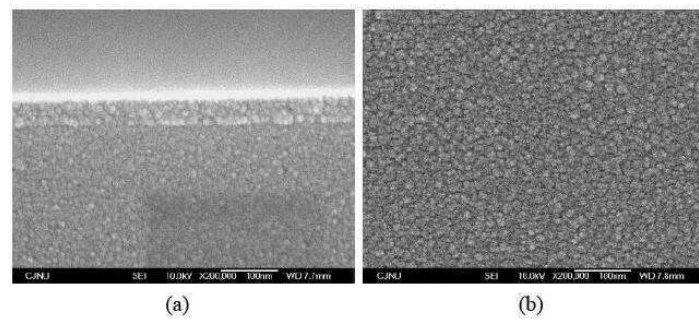
도면1



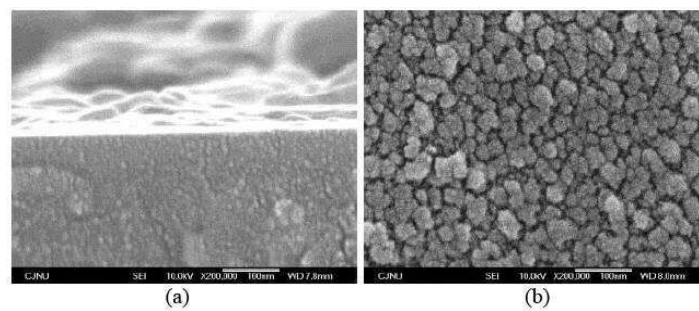
도면2



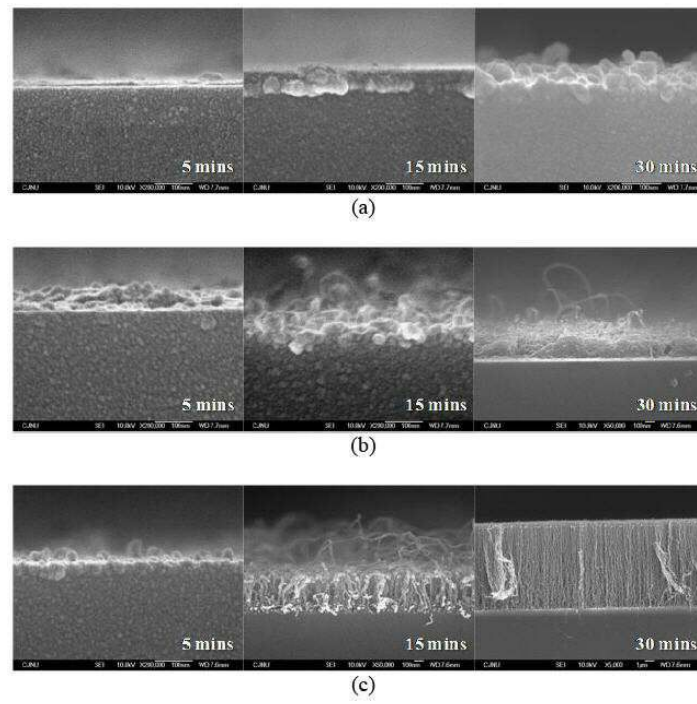
도면3



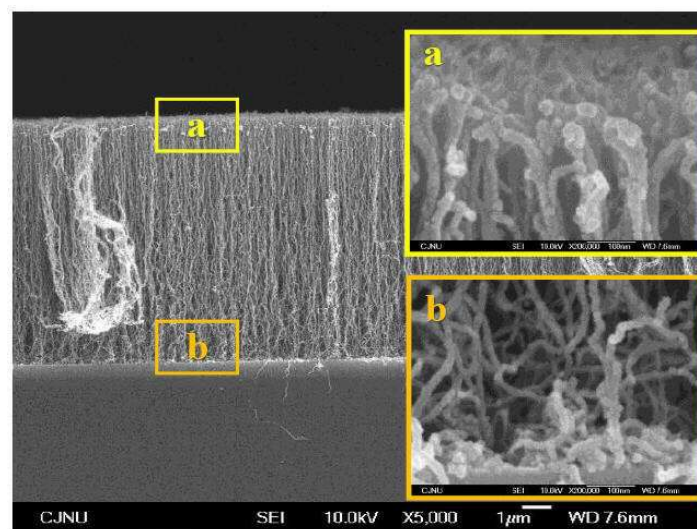
도면4



도면5



도면6



도면7

