



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월11일
(11) 등록번호 10-0956832
(24) 등록일자 2010년04월30일

(51) Int. Cl.
D01F 9/12 (2006.01) D01C 5/00 (2006.01)
B32B 19/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7016888
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년01월13일
심사청구일자 2007년12월26일
(85) 번역문제출일자 2004년10월21일
(65) 공개번호 10-2004-0104577
(43) 공개일자 2004년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/000991
(87) 국제공개번호 WO 2003/091486
국제공개일자 2003년11월06일
(30) 우선권주장
10/128, 118 2002년04월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20036566983 A1
전체 청구항 수 : 총 82 항

(73) 특허권자
난테로 인크.
미국 매사추세츠 01801 와반 올림피아 애비뉴 25-디
(72) 발명자
와드, 조나단더블유
미국 매사추세츠주 01803 버링톤 아르보레텀 웨이 824
루엑크스, 토마스
미국 매사추세츠주 02114 보스턴 미르틀 스트리트 #2 82
세갈, 브렌트엠
미국 매사추세츠주 01801 우번 프로스펙트 애비뉴 #1 8
(74) 대리인
김성기, 신정건

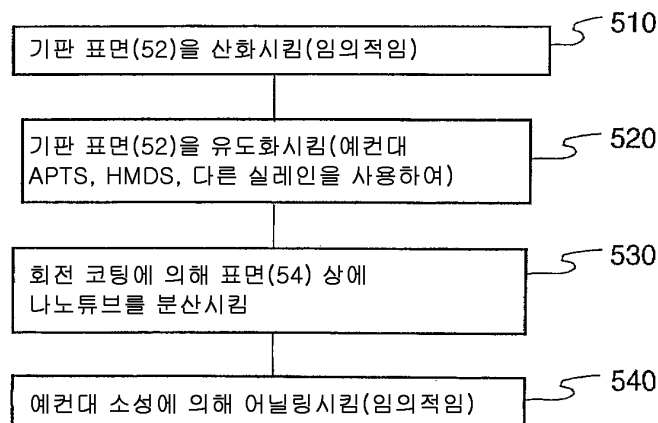
심사관 : 조성호

(54) 미리 형성된 나노튜브를 사용하여 부직포 및 제품을 제조하는 방법

(57) 요약

미리 형성된 나노튜브를 사용하여 탄소 나노튜브 필름, 층, 직물, 리본, 소자 및 제품을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 다양한 제품을 제조하기 위하여, 특정 실시태양에서는 기관(12)을 제공한다. 미리 형성된 나노튜브를 기관의 표면에 도포하여 탄소 나노튜브의 부직포를 생성한다. 소정 패턴에 따라 부직포(54)의 일부를 선택적으로 제거하여 제품을 생성한다. 나노직물을 제조하기 위하여, 기관을 제공한다. 미리 형성된 나노튜브를 기관의 표면에 도포하여 탄소 나노튜브의 부직포를 생성하는데, 이때 부직포는 실질적으로 균일한 밀도를 갖는다.

대표도 - 도5b



특허청구의 범위

청구항 1

기관을 제공하는 단계;

미리 형성된 나노튜브를 기관의 표면에 도포하여 탄소 나노튜브의 부직포를 생성하는 단계;

규정된 패턴에 따라 부직포의 일부를 선택적으로 제거하여 제품을 생성하는 단계

를 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면을 작용화시켜 미리 형성된 나노튜브가 기관의 표면에 접촉되는 것을 촉진시키는 단계를 추가로 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 표면을 작용화시키는 작업이 표면을 유도화시켜 표면 상태를 화학적으로 변환시키는 단계를 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 표면을 산화시켜 탄소 및 다른 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 기관의 표면이 실란과 반응하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 실란이 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane, APTS)을 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 기관의 표면을 APTS의 1~50몰 용액에 노출하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 기관의 표면을 APTS의 13~28몰 용액에 노출하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, APTS 용액이 핵산을 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 기관을 APTS 용액에 기결정된 시간 동안 침지하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 실란을 단일 층으로서 기관의 표면에 침착하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브를 도포하기 전에 기관을 핵산 중에 저장하는 것인, 기관 및 부직포를 포

합하는 제품의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 표면에 도포하는 것이, 기관을 회전시켜 미리 형성된 나노튜브를 분산하는 단계를 포함하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 레이저-삭마(削磨)된(ablated) 나노튜브인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 고압 일산화탄소 분해 나노튜브인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 단일-벽 나노튜브인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 다중-벽 나노튜브인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 나노튜브를 100~500 μ g/mL의 농도로 용매와 혼합하여, 나노튜브와 용매의 용액을 형성하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 용매 중의 나노튜브가 분산되도록 하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 나노튜브와 용매의 용액을 초음파 처리하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 나노튜브를 10~200 μ g/mL의 농도로 용매와 혼합하여, 나노튜브와 용매의 용액을 형성하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 용매 중의 나노튜브가 분산되도록 하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 나노튜브와 용매의 용액을 초음파 처리하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 표면에 도포하는 것이, 미리 형성된 나노튜브를 포함하는 용액이 표면에 침착되도록 기판을 기결정된 속도로 회전시키는 단계 및 규정된 기간 동안 기판을 계속 회전시키는 단계를 포함하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 기결정된 속도가 1000rpm이고, 규정된 기간이 30초인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 나노튜브를 도포한 후 기판을 건조하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 후속 회전 작업에 의해 기판을 건조하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 30

제1항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 도포하는 것이, 미리 형성된 나노튜브 및 용매를 포함하는 용액을 여러 번 회전 코팅하는 작업에 의해 달성되는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 회전 코팅 작업 사이에, 기판에서 용액 내의 용매를 건조하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 도포하는 것이, 1~1000kΩ/스퀘어의 저항을 특징으로 하는 부직포를 수득하기에 충분한 나노튜브 밀도를 초래하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 부직포를 갖는 기판을 어닐링하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 부직포 중 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브의 상대적인 조성을 조절하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 35

제1항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 금속 나노튜브를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 36

제1항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 반도체 나노튜브를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 37

제35항에 있어서, 금속 나노튜브를 선택적으로 제거한 후 미리 형성된 나노튜브를 후속 도포하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 38

제36항에 있어서, 반도체 나노튜브를 선택적으로 제거한 후 미리 형성된 나노튜브를 후속 도포하는 것인, 기판 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 기관의 표면을 덮고 균일한 밀도가 되도록 부직포를 제조하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 40

제1항에 있어서, 기관의 표면을 덮고 두께가 2nm 이하가 되도록 부직포를 제조하는 것인, 기관 및 부직포를 포함하는 제품의 제조 방법.

청구항 41

웨이퍼 기관을 제공하는 단계;

미리 형성된 나노튜브를 웨이퍼 기관의 표면에 도포하여 접촉하는 탄소 나노튜브의 부직포를 생성하는 단계로서, 이때 부직포가 균일한 밀도를 갖는 것인 단계

를 포함하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 부직포가 주로 나노튜브의 단일 층인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 43

제41항에 있어서, 부직포의 두께가 2nm 이하인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 44

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 단일-벽 나노튜브인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 45

제41항에 있어서, 표면을 작용화시켜 미리 형성된 나노튜브가 웨이퍼 기관의 표면에 접촉되는 것을 촉진시키는 단계를 추가로 포함하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 표면을 작용화시키는 작업이 표면을 유도화시켜 표면 상태를 화학적으로 변환시키는 단계를 포함하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 47

제45항에 있어서, 표면을 산화시켜 탄소 및 다른 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 48

제41항에 있어서, 표면이 실란과 반응하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 49

제41항에 있어서, 상기 실란이 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTS)을 포함하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 표면을 APTS의 1~50몰 용액에 노출하는 것인, 웨이퍼 기관에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 51

제49항에 있어서, 표면을 APTS의 13~28몰 용액에 노출하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 52

제50항에 있어서, APTS 용액이 헥산을 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 53

제52항에 있어서, 웨이퍼 기판을 APTS 용액에 기결정된 시간 동안 침지하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 54

제48항에 있어서, 실란을 단일 층으로서 표면에 침착하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 55

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 56

제41항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 표면에 도포하는 것이, 웨이퍼 기판을 회전시켜 미리 형성된 나노튜브를 분산하는 단계를 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 57

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 레이저-삭마된 나노튜브인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 58

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 고압 일산화탄소 분해 나노튜브인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 59

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 탄소 단일-벽 나노튜브인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 60

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 다중-벽 나노튜브인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 61

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브를 100~500 μ g/mL의 농도로 용매와 혼합하여, 나노튜브와 용매의 용액을 형성하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 62

제61항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 63

제61항에 있어서, 용매 중의 나노튜브가 분산되도록 하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 64

제61항에 있어서, 나노튜브와 용매의 용액을 초음파 처리하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 65

제41항에 있어서, 나노튜브를 $10\sim 200\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 용매와 혼합하여, 나노튜브와 용매의 용액을 형성하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 66

제65항에 있어서, 용매가 1,2-디클로로벤젠인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 67

제65항에 있어서, 용매 중의 나노튜브가 분산되도록 하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 68

제65항에 있어서, 나노튜브와 용매의 용액을 초음파 처리하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 69

제41항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 표면에 도포하는 것이, 미리 형성된 나노튜브를 포함하는 용액이 표면에 침착되도록 웨이퍼 기판을 기결정된 속도로 회전시키는 단계 및 규정된 기간 동안 웨이퍼 기판을 계속 회전시키는 단계를 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 70

제69항에 있어서, 기결정된 속도가 1000rpm이고, 규정된 기간이 30초인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 71

제69항에 있어서, 나노튜브를 도포한 후 웨이퍼 기판을 건조하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 72

제71항에 있어서, 후속 회전 작업에 의해 웨이퍼 기판을 건조하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 73

제56항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 도포하는 것이, 미리 형성된 나노튜브 및 용매를 포함하는 용액을 여러 번 회전 코팅하는 작업에 의해 달성되는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 74

제73항에 있어서, 회전 코팅 작업 사이에, 웨이퍼 기판에서 용액 내의 용매를 건조하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 75

제41항에 있어서, 상기 미리 형성된 나노튜브를 도포하는 것이, $1\sim 1000\text{k}\Omega/\text{스퀘어}$ 의 저항을 특징으로 하는 부직포를 수득하기에 충분한 나노튜브 밀도를 조래하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 76

제41항에 있어서, 부직포를 갖는 웨이퍼 기판을 어닐링하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 77

제41항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 부직포 중 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브의 상대적인 조성을 조절하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 78

제41항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 금속 나노튜브를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 79

제41항에 있어서, 부직포의 탄소 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 반도체 나노튜브를 선택적으로 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 80

제78항에 있어서, 금속 나노튜브를 선택적으로 제거한 후 미리 형성된 나노튜브를 후속 도포하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 81

제79항에 있어서, 반도체 나노튜브를 선택적으로 제거한 후 미리 형성된 나노튜브를 후속 도포하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

청구항 82

제41항에 있어서, 미리 형성된 나노튜브가 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하는 것인, 웨이퍼 기판에 나노튜브의 부직포를 생성하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 나노튜브(nanotube) 필름, 층 및 직물, 및 이들을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 탄소 나노튜브 필름, 층 및 직물, 및 이들을 제조하여 이들이 다양한 형상 및 특징을 갖는 패턴화된 리본, 소자 및 제품을 형성하거나 형성하게 할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 와이어 크로스바 메모리(MWCM)가 제안되었다(미국특허 제6,128,214호; 제6,159,620호; 제6,198,655호 참조). 이들 메모리 제안은 분자들을 쌍안정성 스위치로서 계획한다. 2개의 와이어(금속 또는 반도체 유형)는 그 사이에 끼워진 분자의 층 또는 분자 화합물의 층을 갖는다. 화학적 어셈블리 및 전기화학적 산화 또는 환원을 이용하여, "온" 또는 "오프" 상태를 만들어낸다. 이러한 유형의 메모리는 고도로 특수화된 와이어 접합점을 필요로 하고, 산화환원 공정에서 발견되는 내재적인 불안정성으로 인해 비-휘발성을 보유할 수 없다.

[0003] 더욱 최근에, 메모리 셀로서 작용하는 크로스바 접합점을 형성하기 위하여 단일-벽의 탄소 나노튜브 같은 나노규모의 와이어를 사용하는 메모리 장치가 제안되었다(WO01/03208호, 나노규모의 와이어에 기초한 장치, 어레이 및 이들의 제조 방법; 및 토마스 텍스(Thomas Rueckes) 등, "분자 추정을 위한 탄소 나노튜브에 기초한 비휘발성 랜덤 액세스 메모리", Science, vol. 289, pp. 94-97, 2000년 7월 7일 참조). 이후, 이들 장치는 나노튜브 와이어 크로스바 메모리(NTWCM)로 불린다. 이들 제안에서는, 다른 와이어 위에 떠 있는(suspended) 개별적인 단일-벽 나노튜브 와이어가 메모리 셀을 한정한다. 전기 신호를 와이어중 하나 또는 둘 다에 기록하여 이들이 서로에 대해 물리적으로 잡아당겨지거나 밀도록 한다. 각각의 물리적 상태(즉, 잡아당겨지거나 밀리는 와이어)는 전기적 상태에 상응한다. 밀려진 와이어는 개방 회로 접합점이다. 잡아당겨진 와이어는 폐쇄된 상태여서 정류된

접합점을 형성한다. 접합점으로부터 전력이 제거될 때, 와이어는 그의 물리적(따라서 전기적) 상태를 보유함으로써 비휘발성 메모리 셀을 형성한다.

- [0004] NTWCM 제안은 메모리 셀에 필요한 개별 나노튜브를 성장시키는 유도된 성장 또는 화학적 자기-조립(self-assembly) 기법에 의존한다. 이들 기법은 현재 현대 기술을 이용하여 상업적 규모로 사용하기 곤란한 것으로 생각된다. 뿐만 아니라, 이들은 이들 기법을 이용하여 신뢰성있게 성장될 수 있는 나노튜브의 길이 같은 내재적인 한계점을 가질 수 있으며, 이렇게 성장되는 나노튜브의 기하 구조의 통계학적 변화를 조절하기 곤란할 수 있다. 따라서, 개선된 메모리 셀 디자인이 요구된다.
- [0005] 전기 전도성의 초박형 금속 층 및 10nm 미만 범위의 전극을 신뢰성있게 제조하는 것은 문제가 된다(예컨대, 울프(S. Wolf), VLSI 시대를 위한 규소 프로세싱; Volume 2-공정 통합, Lattice Press, Sunset Beach, 1990 참조). 이 크기 범위의 금속 필름은 통상 불연속적이며, 거시적인 거리에 걸쳐 전도성이 아니다. 뿐만 아니라, 이들 10nm 미만의 필름은 전류에 의해 열 손상을 받기 쉬워, 반도체 장치의 전기 상호 접속부 같은 용도에 부적합해진다. 낮은 열전도성으로 인해 야기되는 얇은 금속 상호 접속부의 열 손상은 고도로 집적된 반도체 장치의 급격한 소형화 및 성능 개선을 저해하는 주요 인자중 하나이다.
- [0006] 종래의 상호 접속부 기법은 열 손상, 및 특히 전기적 특성의 열화로 인해 반도체 장치의 성능을 쇠퇴시키는 금속 확산 문제를 나타내는 경향이 있다. 이러한 효과는, 현재 제조되는 0.18 μ m 및 0.13 μ m의 구조체의 크기 감소에 따라, 예컨대 초박형 게이트 산화물 층을 통한 금속 확산에 의해 더욱 현저해진다.
- [0007] 따라서, 당해 분야에서는 높은 전류 밀도를 갖는 상태에서 또는 극심한 열 조건에서 우수하게 작동할 수 있는 전도성 소자가 요구되고 있다. 이는 매우 작은 최소 배선폭을 갖는 회로 환경을 포함하지만, 다른 높은 전류 밀도의 극심한 열 환경도 포함한다. 또한, 다른 회로 소자 내로 바람직하지 못한 양의 오염물질을 확산시킬 가능성이 적은 전도성 소자도 요구되고 있다.
- [0008] 발명의 개요
- [0009] 본 발명은 미리 형성된 나노튜브를 사용함으로써 탄소 나노튜브 필름, 층, 직물, 리본, 소자 및 제품을 제조하는 신규 방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 한 요지에 따라, 기판을 제공한다. 미리 형성된 나노튜브를 기판의 표면에 도포하여 탄소 나노튜브의 부직포를 형성시킨다. 규정된 패턴에 따라 부직포의 일부를 선택적으로 제거하여 제품을 제조한다.
- [0011] 본 발명의 다른 요지에 따라, 기판을 제공한다. 미리 형성된 나노튜브를 기판의 표면에 도포하여 탄소 나노튜브의 부직포를 생성시키는데, 이 때 이 부직포는 주로 접촉하는 나노튜브의 단일 층이다.
- [0012] 본 발명의 다른 요지에 따라, 표면을 작용화시켜 미리 형성된 나노튜브의 기판 표면으로의 접착을 촉진시킨다.
- [0013] 본 발명의 다른 요지에 따라, 표면을 유도화시켜 표면 상태를 화학적으로 변환시킨다.
- [0014] 본 발명의 다른 요지에 따라, 표면을 산화시켜 탄소 및 다른 불순물을 제거한다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 표면을 실란과 반응시킨다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 표면을 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane, APTS)에 노출시킨다.
- [0017] 본 발명의 다른 요지에 따라, 표면을 APTS의 약 1~50몰 용액에 노출시킨다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 표면을 APTS의 약 13~28몰 용액에 노출시킨다.
- [0019] 본 발명의 다른 요지에 따라, APTS의 용액은 hex산을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 기판을 기결정된 시간동안 APTS의 용액에 침지시킨다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 실란을 실질적으로 단일 층으로서 표면에 침착시킨다.
- [0022] 본 발명의 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브를 도포하기 전에 기판을 hex산에 저장한다.
- [0023] 본 발명의 다른 요지에 따라, 기판을 회전시켜 미리 형성된 나노튜브를 분산시킨다.
- [0024] 본 발명의 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브는 레이저-삭마(削磨)된(ablated) 나노튜브이다.

- [0025] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브는 고압 일산화탄소 분해 나노튜브이다.
- [0026] 본 발명의 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브는 단일-벽 나노튜브이다.
- [0027] 본 발명의 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브는 다중-벽 나노튜브이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 나노튜브를 약 100~500 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 용매와 혼합한다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 용매는 오쏘디클로로벤젠이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 용매중의 나노튜브가 분산되도록 한다.
- [0031] 본 발명의 다른 요지에 따라, 나노튜브와 용매의 용액을 초음파 처리한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 나노튜브를 약 10~200 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 용매와 혼합한다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 나노튜브를 포함하는 용액이 표면에 침착될 때 기판이 기결정된 속도로 회전되도록 하며, 이 때 표면은 규정된 기간동안 계속 회전한다.
- [0034] 본 발명의 다른 요지에 따라, 기결정된 속도는 약 1000rpm이고, 규정된 기간은 약 30초이다.
- [0035] 본 발명의 다른 요지에 따라, 나노튜브를 도포한 후 기판을 건조시킨다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 미리 형성된 나노튜브의 용액을 여러번 회전 코팅시킴으로써 나노튜브를 도포한다.
- [0037] 본 발명의 다른 요지에 따라, 회전 코팅 작업 사이에 기판에서 용매를 건조시킨다.
- [0038] 본 발명의 다른 요지에 따라, 나노튜브의 도포에 의해, 약 1~1000k Ω /스퀘어의 저항을 특징으로 하는 부직포를 수득하기에 충분한 나노튜브 밀도가 달성된다.
- [0039] 본 발명의 다른 요지에 따라, 부직포를 갖는 기판을 어닐링시킨다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 부직포중의 탄소 나노튜브는 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 부직포중의 금속 나노튜브와 반도체 나노튜브의 상대적인 조성이 조절된다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 부직포중의 탄소 나노튜브는 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 이 방법은 금속 나노튜브를 선택적으로 제거함을 추가로 포함한다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 부직포중의 탄소 나노튜브는 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브를 포함하고, 이 방법은 반도체 나노튜브를 선택적으로 제거함을 추가로 포함한다.
- [0043] 본 발명의 다른 요지에 따라, 금속 나노튜브를 선택적으로 제거한 후, 미리 형성된 나노튜브를 후속 도포한다.
- [0044] 본 발명의 다른 요지에 따라, 기판의 표면을 덮도록 부직포를 형성시키고, 부직포는 실질적으로 균일한 밀도를 갖는다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 요지에 따라, 기판의 표면을 덮도록 부직포를 형성시키고, 부직포는 그 두께가 약 2nm 이하이다.

발명의 상세한 설명

- [0064] 본 발명의 바람직한 실시태양은 나노튜브 필름, 층 또는 부직물, 및 이들을 제조하여 이들이 다양하고 유용한 패턴화된 구성요소, 소자 또는 제품을 제조하거나 제조하게 할 수 있는 방법을 제공한다. (이후, "필름", "층" 또는 "부직물"은 "직물" 또는 "나노직물"이라고 함.) 나노직물로부터 제조된 구성요소는 나노튜브 및/또는 그로부터 형성된 나노직물의 바람직한 물리적 특성을 보유한다. 또한, 바람직한 실시태양에서는 현대식 제조 기법(예컨대, 반도체 제조에 이용되는 기법)을 용이하게 사용하여, 나노직물 제품 및 장치를 사용할 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 나노직물을 리본으로 패턴화시킬 수 있으며, 이는 비휘발성 전기기계적 메모리 셀을 제조하는데 사용될 수 있다. 미국 특허원 제09/915,093호 및 제10/033,323호(본원에 참고로 인용됨)에 설명되어 있는 바와 같이, 리본은 비휘발성 전기기계적 메모리 셀의 구성요소로서 사용될 수 있다. 상응하는 정보 상태를 표시하기 위하여 리본의 편향된 물리적 상태를 만들 수 있다. 편향된 물리적 상태는 비휘발성 특성을 갖는데, 이는 메모리 셀로의 전력이 제거되는 경우에도 리본이 그의 물리적(따라서 정보) 상태를 유지함을 의미한다. 나노직물은 또한 전도성 트레이스(trace) 또는 패드로도 형성될 수 있다. 미국 특허원 제10/128,118호 및 제10/175,586호

(본원에 참고로 인용됨)에 설명되어 있는 바와 같이, 트레이스는 유리한 전기 전도성 및 열 전도성을 가져, 매우 작은 최소 배선평으로 사용될 수 있거나 또는 탁월한 금속 대 반도체 접촉부를 형성하는 트랜지스터의 게이트 또는 베이스 같은 트랜지스터 구성요소로서 사용될 수 있다. 나노직물을 또한 리본 또는 패치 같은 보다 더 짧은 단편으로 형성 또는 패턴화시킬 수 있다. 보다 더 짧은 단편 또는 패치는 비아, 상호 접속부, 트레이스 또는 전자 장치에 유용한 다른 구조를 통해 나노튜브가 용이하게 상호 접속하도록 한다. 또한, 전기기계적 메모리 셀의 신규 형태, 예컨대 비-크로스바 매립 셀을 형성하는데 이들을 사용할 수 있다. 이렇게 제조된 제품은 나노 전자 장치를 제조할 수 있도록 돕고, 또한 하이브리드 방법을 이용하여(예를 들어, 반도체 어드레싱 및 프로세싱 회로와 함께 나노리본 메모리 셀을 사용하여) 현재의 전자 장치의 효율 및 성능을 향상시키는데 도움을 주도록 사용될 수 있다.

[0066] 바람직한 나노직물은 부직포를 형성하기 위해 접촉하는 다수의 나노튜브를 갖는다. 횡방향 또는 수직 방향의 직물에서의 간격, 즉 나노튜브 사이의 간격이 존재할 수 있다. 직물은 바람직하게는 리본 또는 제품 내의 소정 지점에서 리본 또는 제품의 다른 지점까지에 하나 이상의 전기 전도성, 반-전도성 또는 혼합된 전도성 및 반-전도성 경로가 존재하도록 하기에 충분한 양의 접촉된 나노튜브를 갖는다(나노직물의 패턴화 후에도).

[0067] 특정 실시태양이 나노직물중의 단일-벽 나노튜브를 선호하기는 하지만, 다중-벽 나노튜브도 사용할 수 있다. 또한, 특정 실시태양은 산재하는 이층 및 삼층과 함께 주고 일층인 나노직물을 선호하지만, 다른 실시태양에는 다층을 갖는 보다 두꺼운 직물이 유리하다.

[0068] 나노직물을 형성시키기 위하여, 선택된 기법은 충분한 양의 나노튜브가 다른 나노튜브와 접촉함으로써 나노튜브의 접착 특징으로 인해 엉키도록 해야 한다. 특정 실시태양(예컨대, 메모리 셀)에는, 나노직물이 매우 얇은(예를 들어, 2nm 미만) 경우, 예를 들어 나노직물이 주로 산발적으로 겹쳐진 나노튜브의 단일 층이거나(종종 직물은 이층 또는 삼층인 부분을 가짐) 또는 비교적 작은 직경의 나노튜브를 갖는 다층 직물인 경우가 유리하다. 뿐만 아니라, 이들 실시태양중 다수에는 나노튜브가 단일-벽 나노튜브(SWNT)인 경우가 유리하다. 다른 실시태양(예컨대, 전도성 트레이스)에는 보다 두꺼운 직물 또는 다중-벽 나노튜브(MWNT)가 유리하다.

[0069] 나노튜브는 1~1000kΩ/스퀘어(스퀘어당 보다 낮은 저항 값이 일반적으로 바람직함)의 저항을 갖지만, 사용되는 나노튜브의 품질 및 그의 전기적 및 기계적 특징에 따라 1kΩ/스퀘어~10MΩ/스퀘어의 스퀘어당 저항을 갖도록 조정될 수 있다. 직물의 다공성도 높은 다공성을 갖는 낮은 밀도의 직물 및 낮은 다공성을 갖는 높은 밀도의 직물을 생성시키도록 조정될 수 있다. 나노튜브의 평균 길이는 단일-벽 나노튜브, 다중-벽 나노튜브 또는 이들의 혼합물을 포함하여 50~1000nm이고, 메모리, 스위치, 계전기, 화학적 센서, 생체 센서 및 공진기 같은 특정 용도에 필요한 대로 조절될 수 있다.

[0070] 나노직물을 구성하는 특징의 바람직한 방법은 다양한 촉매와 함께 화학적 증착(CVD) 공정을 이용하여 나노튜브를 성장시키는 것을 포함한다. 다른 바람직한 방법은 미리 형성된 나노튜브를 회전-코팅시키는 기법을 이용하여 필름을 생성시킨다. 직물을 제조한 후 패턴화시키거나, 또는 예컨대 패턴화된 촉매 금속 층, 나노입자 또는 이들의 조합을 사용함으로써 직물을 소정의 패턴으로 성장 또는 형성시킬 수 있다.

[0071] 나노직물의 성장

[0072] 도입부

[0073] 표면에 특정 금속 층 또는 산화물 층을 함유하는 기판 상에서 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 금속 층 또는 금속 산화물 층은 금속-함유 나노입자가 기판 표면 상으로 도포되도록 한다. 예시적인 나노입자는 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄 및 다른 전이금속 같은 금속, 또는 금속 산화물을 포함한다. 이들 방법에서 금속 또는 금속 산화물은 탄소 나노튜브의 성장 촉매로서 작용한다.

[0074] 문헌에는 미리 형성된 나노입자로부터의 단일-벽 나노튜브의 성장(쿵(Kong, J.) 등, Chemical Physics Letters, 292, 567, 1998; 리(Li, Y.) 등, Journal of Physical Chemistry B, 105, 11424, 2001; 다이(Dai, H.) 등, Journal of Physical Chemistry B, 103, 11246, 1999; 콜로머(Colomer, J.-F.) 등, Chemical Physics Letters, 345, 11, 2001; 및 리 및 리우(Liu, J.), Chem. Mater., 13, 1008, 2001 참조), 촉매 용액, 예를 들어 "액체 촉매"(캐셀(Cassell, A.) 등, Journal of Physical Chemistry B, 103, 6484, 1999 및 캐셀 등, Journal Am. Chem. Soc., 121, 7975, 1999 참조), 및 증상 촉매 침착(캐셀 등, Journal of Physical Chemistry B, 103, 6484, 1999 참조)과 관련된 연구 결과가 기재되어 있다. 단일-벽 나노튜브(SWNT)의 성장이 필요한지 다중-벽 나노튜브의 성장이 필요한지에 따라 다양한 직경의 금속 산화물을 사용할 수 있다(예를 들어, 리, 김(W. Kim) 등, 다양한 크기의 별개의 촉매 나노입자로부터 단일-벽 탄소 나노튜브를 성장시키는 방법, Journal of

Physical Chem. B, 105, 11424, 2001년 11월 22일 참조). 탄소 나노튜브의 제조를 돕기 위하여 2종-금속 촉매 나노입자(철-몰리브덴)도 제조하였다(리 및 리우, J. Chem. Mater., 13, 1008, 2001 참조). 이들 나노입자는 통상적으로 기판 또는 다른 지지체 상에 무작위적으로 분산되어 나노튜브 성장을 달성한다. 전형적인 액체 촉매는 철, 코발트, 니켈 또는 몰리브덴을 갖는 클로라이드 또는 나이트레이트의 혼합물을 함유한다. 미리 패터닝된 '스탬프(stamp)'를 기판 상으로 뺏아들임으로써 이들 액체 촉매를 제조한다. 스탬핑 후, 촉매를 하소시키거나 산화시켜, 클로라이드, 나이트리드 및 다른 종을 모두 연소시킴으로써, 넓은 크기 범위 내에서 금속 나노입자가 무작위적으로 분포되도록 한다. SWNT를 제조하는 또 다른 방법은 금속 층의 침착을 포함한다(델자이트(Delzeit, L.) 등, Chemical Physics Letters, 348, 368, 2001). 금속 층은 알루미늄 또는 이리듐 같은 다공성 하부 층(under-layer), 촉매 층(철, 코발트, 니켈) 및 조촉매 층(전형적으로는 몰리브덴)을 포함할 수 있다. CVD 공정 동안, 나노튜브 제조에 필요한 촉매 나노입자가 생성된다.

[0075] 본 발명자들은 상기 기법을 나노직물을 생성시키는 데에까지 확장시킬 수 있음을 발견하였으며, 상기 나노직물은 제조 공정에서 조절될 수 있는 중요한 특징을 갖는다. 또한, 본 발명자들은 나노직물을 제조하는 신규 기법을 발견하였다. 직물을 회합시키거나 성장시킨(예를 들어, 전체 웨이퍼 표면에 걸쳐) 다음, 예컨대 석판 인쇄 패터닝을 이용함으로써 직물을 선택적으로 제거할 수 있다. 몇몇 실시태양에서는, 직물을 패터닝대로 형성시킬 수 있고(즉, 필요한 제 위치에서 나노튜브 직물을 성장시킴) 성장 후에 아무 것도 제거할 필요가 없다.

[0076] 나노직물을 성장시키기 위하여, 회전 코팅, 에어로졸을 통한 도포 또는 나노입자를 포함하는 용액 내로의 기판의 침지를 비롯한 다양한 방식으로 금속 나노입자를 기판 표면에 도포할 수 있다. 기상 금속 전구물질(예: 페로센, 몰리브도센, 코발토센을 포함하는 임의의 메탈로센) 및 비교적 저온, 예를 들어 25~600℃(즉, 이 금속을 촉매로서 사용하여 탄소 나노튜브를 성장시키는 온도에 비해 낮은 온도)에서 기화되는 것으로 문헌에 공지되어 있는 다른 많은 유도체를 침착시킴으로써, 촉매로서 사용되는 금속 나노입자도 기판 표면에 도포할 수 있다.

[0077] 촉매를 기판에 도포한 후에는, CVD 공정을 이용하여 기판의 환경에 적절한 공급원료 기체를 공급하고, 나노튜브를 성장시킬 수 있다. 전형적인 성장 시간은 1분~60분이다. 10분 미만 내에 전형적인 성장 상을 완결할 수 있다. 적절한 공급원료 기체의 예는 CO, CH₄, C₂H₄ 및 다른 탄소 공급원을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 공급원료 기체는 아르곤 또는 질소 같은 불활성 기체와 함께 적절한 유속 및 적절한 농도로 사용되어야 한다. 전형적인 온도 범위는 약 600~1000℃이다.

[0078] 나노튜브 성장에 영향을 끼치는 몇몇 인자는 촉매 조성, 촉매 직경, 촉매 성장 효율, 온도, CVD 실행 시간, 및 촉매와 공급원료 기체 및 환원제와 불활성 담체 기체의 선택, 유속, 기체 및 혼합물의 비, 및 기판 유형 및 조성을 포함한다.

[0079] 이 방법에 의해 제조된 필름은 그 자체로 전형적으로 1~1000kΩ/스퀘어 또는 일부 환경에서 1~20MΩ/스퀘어의 저항(Ω/스퀘어 단위) 측정치를 그 특징으로 한다. 이 측정치를 사용하여 대량 성장시의 튜브의 품질 및 밀도를 기재할 수 있으며, 이 경우 보다 낮은 스퀘어당 저항은 보다 조밀한 직물 및 비교적 높은 금속 나노튜브의 농도를 나타낸다.

[0080] 나노튜브의 성장을 위한 촉매 박층

[0081] 나노직물을 성장시키는 한 가지 바람직한 방법은 기판 표면에 금속 촉매의 박층을 갖는 기판을 사용하는 CVD 기법을 이용한다. 박층은 촉매가 후속 공정 단계에서 용이하게 제거되도록 한다. 보다 두꺼운 촉매 층은 보다 어려운 공정 단계를 필요로 할 수 있다.

[0082] 도 1A는 기판(12) 및 금속 촉매 박층(14)(하나보다 많은 층을 사용할 수 있지만, 본 도면에서는 하나의 층으로 도시됨)을 갖는 예시적인 구조체(10)의 단면도이다. 이 도면은 축척에 따른 것이 아니며; 전형적인 실시태양의 금속 촉매 층은 두께가 겨우 약 1~2nm이다.

[0083] 예시적인 비한정적인 기판(12)은 규소로 제조되며, SiO₂의 상부 층(도시되지 않음)을 갖는다. SiO₂는 전도성 나노튜브(제조된 경우)를 아래에 놓인 미가공 규소 기판(12)으로부터 절연시킨다. 또한, 기판(12)의 상부 층은 제조될 나노직물 제품과 함께 사용되어 회로 등을 형성할 수 있는 다양한 소자가 이미 형성되어 있을 수 있거나, 또는 이 제품은 기판상에 형성된 회로 사이의 전도성 접속부로서 사용될 수 있다.

[0084] 금속 촉매 박층(14)의 주요 촉매 금속으로서 사용될 수 있는 금속은 SWNT를 형성시키는 것으로 공지되어 있는 비한정적인 군으로부터 선택될 수 있으며, 예컨대 철, 니켈, 코발트 및 몰리브덴이다. 금속 촉매 박층(14)은 또한 한 주요 촉매와 함께 조촉매로서 작용하는 금속도 포함할 수 있고, 이러한 금속은 알루미늄, 몰리브덴, 코발트

또는 다른 조촉매 금속을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. 다중-벽 나노튜브(MWNT)가 필요한 경우에는, 이들 및 추가의 전이 금속, 예를 들어 이트륨, 란타넘 금속 및 악티나이드계 금속을 금속 촉매 박층(14)에 사용할 수 있다.

[0085] 침착된 금속 촉매 박층(14)으로부터의 나노튜브의 성장은 전형적으로 임의의 물리적 증착 기법에 의해 기판(12) 상으로 알루미늄 층, 철 층 및/또는 몰리브덴 층을 침착시킴을 포함한다. (알루미늄 층은 나노튜브의 성장이 실제로 이루어지는 철 촉매 내로 공급되는 탄소 부류의 발생을 돕는 다공성 반응성 지지체를 생성시킨다. 몰리브덴 층은 또한 탄소를 반응성 형태로 환원시키는 부위로서 작용한다. 철은 그 자체로 이 환원을 달성할 수 있지만, 몇몇 경우에는 Mo 및 Al이 함께 존재하는 경우 속도가 증가된다.) 알루미늄 및 몰리브덴 같은 금속 촉매 박층(14)은 CVD 동안 SWNT의 형성을 돕는다(이들 3가지 금속이 함께 사용되는 경우, 철이 주요 성장 촉매임). 이들 층은 매우 얇고(예컨대, 1~2nm), CVD 성장 동안 확산 또는 기화된다. 이러한 기화에 의해 생성된 입자중 일부는 궁극적으로 성장된 나노튜브에 의해 캡슐화될 수 있다. (나노튜브가 성장하고 있기 때문에 박층은 확산된다. 층이 가열되면, 이들은 입자를 발생시키는 경향이 있다. 이러한 입자중 일부는 철을 함유하고, 이는 탄소 나노튜브의 직접 성장 부위가 된다. 몇몇 경우에 촉매가 매우 작으면, 나노튜브 성장과 함께 촉매 입자가 운반되게 된다. 다른 경우에는, 촉매 입자가 보다 크고, 이 말단으로부터 나노튜브가 성장하여 촉매 입자를 제 자리에 유지시킨다. 어느 방식으로나, 나노튜브의 투과 전자 현미경 사진에서 보면, 거의 항상 한쪽 말단에서 촉매로서 작용하는 나노입자를 발견하게 된다.)

[0086] 도 1B.1은 금속 촉매 박층(들)을 갖는 기판을 사용하여 나노직물을 제조하는 방법을 도시한다. 먼저, 중간 구조체(10)를 제공한다(110). 상기 개략적으로 기재된 바와 같이 이 구조체는 기판(12) 및 금속 촉매 박층(14)을 포함한다. 로를 약 500℃까지 가열한다(120). 구조체(10)를 로 내에 위치시킨다(130). 필요한 경우, 금속 층(12)을 공기 중에서 산화시킬 수 있다(140). 500℃에서 30분간 산화시킬 수 있다. 산화는 금속 원자가 이동하고 스스로 재배열될 때 표면에 나노입자를 발생시키기 때문에, 산화시키는 것이 바람직할 수 있다. 기판(10)의 온도를 CVD 온도로 올리고, 공급원료 및 불활성 기체의 흐름을 제공한다(150). 예를 들어, 적절한 열 확산 특성을 갖는 불활성 기체(전형적으로는 아르곤 또는 질소)와 수소 기체를 혼합한다. 몇몇 실시태양에서, 기체의 비는 1:5 수소 대 불활성 기체일 수 있다(그러나, 이 비는 CVD 온도에 도달할 때 시스템 내로 도입되는 기체의 유속 및 유형에 따라 달라져야 함). 예를 들어 유속이 100~750 표준 세제곱 센티미터/1분(sccm)인 메테인 또는 1.0~5.0sccm의 에틸렌을 사용할 수 있다. 얼마간의 시간동안, 전형적으로는 1~10분간 CVD를 수행한다(160). (CVD 공정 또는 화학적 증착은 이 경우 담체 기체(아르곤), 환원제(수소) 및 탄소 공급원료(단독 또는 조합된 메테인, 에틸렌, 또는 다른 기체)를 포함한다.) 탄소 공급원과 반응하지 않거나 탄소 공급원과의 반응성이 낮은 불활성 기체 또는 기체들(예: 아르곤 또는 질소)의 흐름 속에서 로를 200℃ 미만으로 낮춘다(170). 생성되는 나노튜브 직물에 요구되는 특성에 따라, 사용되는 기체는 저온에서의 공기 또는 산소일 수 있으며; 이렇게 사용하면 나노튜브 접착 및/또는 비정질 탄소의 제거를 위한 최종 어닐링(180)을 제공한다. 상기 결과로서, 기판(12) 상에 나노직물이 형성되고, 금속 촉매 박층(14)이 실질적으로 또는 완전히 기화된다.

[0087] 기판(12)의 표면은 그의 표면에 규정된 패턴(예컨대, 격자)을 가질 수 있다. 예를 들어, 표면은 금속 또는 반도체와 절연체의 교대 영역을 가질 수 있다. 금속 또는 반도체 매립 물질은 회생 층에 의해 부분적으로 또는 완전히 캡핑될 수 있으며, 이 회생 층은 후에 제거되어 떠 있는 나노튜브 나노리본 구조체를 제공할 수 있다. 미국 특허원 제09/915,093호 및 제10/033,323호 참조.

[0088] 규정된 금속 박층 패턴은 나노튜브 성장의 기점을 결정한다. (즉, 나노튜브 성장은 촉매를 갖지 않는 간극 영역 보다는 촉매 영역에서부터 시작된다.) 이 특징은 유리할 수 있는데, 즉 나노리본 또는 나노직물 제품의 궁극적인 용도에 따라, 특이적인 표면 패턴이 필요하다(예를 들어, 메모리 장치에서). 뿐만 아니라, 금속 촉매 박층을 패턴화시켜 나노직물의 패턴화된 성장을 이끌어낼 수 있다. 촉매 패턴이 서로 충분히 멀리 떨어져 있다면, 이들은 후속 패턴화를 필요로 하지 않을 수도 있다.

[0089] 도 2는 예를 들어 격자 형상을 갖는 예시적인 구조체(15)의 단면도이다. 표면 금속 영역(17)이 절연 영역(19)에 의해 서로 분리되어 있다. 금속 영역(17)의 물질은 적절한 탄소 나노튜브 성장 촉매로부터 선택될 수 있으며, 절연 영역(19)은 탄소 나노튜브 성장 및 발생을 용이하게 개시시키지 않는 물질(예컨대, 실리카)로부터 제조될 수 있다. 분리되어 있는 금속 촉매 층 영역(17)은 나노튜브 성장이 개시되는 영역을 제공한다.

[0090] 촉매 조성 및 농도; 성장 시간(예를 들어, 짧은 CVD 수행 시간은 덜 조밀한 나노직물을 생성시킴), 온도, 기체 조성 및 농도를 비롯한(이들로 한정되지는 않음) 성장 환경을 변화시킴으로써, 나노튜브 리본의 밀도를 조절할 수 있다. 아래 제공된 것은 상기 원리를 이용하여 나노직물을 성장시키는 몇 가지 예시적인 방법이다.

실시예

[0091]

실시예 1:

[0092]

알루미늄, 철 및 몰리브덴의 금속 박층(각각 15nm, 1nm 및 2nm)을 기판상에 연속적으로 침착시킨다. 온도를 500℃로 높인 튜브 로에 기판을 넣고 주위 공기에서 30분간 유지시킨다. 이어, 아르곤 기체 및 수소 기체의 흐름(100:400sccm Ar:H₂)에서 온도를 850℃의 CVD 온도로 높인다. CVD 온도에 도달하면, 유속 500sccm의 메테인 기체를 1분간의 성장 시간동안 로 내로 도입한다. CVD가 종결되면, 로를 아르곤 대기에서 200℃ 미만으로 낮춘다. 도 1C는 이 절차에 의해 제조된 직물의 현미경 사진이다.

[0093]

실시예 2:

[0094]

메테인 대신 에틸렌을 10분간 5.0sccm의 유속으로 사용하고 CVD 온도가 800℃인 것을 제외하고는 실시예 1의 모든 변수를 반복한다. 동일한 유형의 금속 층을 사용하지만; 사용되는 금속 층의 두께는 5nm 알루미늄, 1nm 철 및 2nm 몰리브덴이다. 도 1D는 이러한 에틸렌 사용으로부터 이루어진 나노튜브 성장의 현미경 사진이다.

[0095]

실시예 3~6:

[0096]

실시예 3~6은 전형적인 CVD 방법에서 메테인 기체 유속이 나노튜브 직물의 제조에 영향을 끼침을 보여준다. 현미경 사진으로부터, 기체 유속이 725sccm에서 500sccm으로, 또 250sccm으로 변화될 때 어떻게 성장의 양에 영향을 끼치는지를 볼 수 있다. 이들 실시예는 성장 과정의 특정 변수를 변화시킴으로써, 성장된 나노튜브의 다공성 및 유형이 조절될 수 있음을 보여준다. 나노튜브의 성장은 이 범위에 걸쳐 유지되며, 세밀하게 조절되어 주로 다층 직물(750sccm)~주로 단일 층 직물(250sccm)을 생성시킬 수 있다. 주로 단일 층 직물을 확보하기 위하여 기체의 흐름을 보다 더 낮은 수준으로 낮추는 것이 가능하다. 농도의 증가는 다층을 갖는 직물의 성장을 가능케 한다. 성장 시간 및 온도 같은 다른 변수를 공급원료 기체 흐름과 함께 조절하여, 직물의 특징을 더욱 조절할 수 있다.

[0097]

실시예 3: 메테인을 725sccm으로 유동시키고, 아르곤 및 수소 기체의 흐름을 각각 100sccm 및 400sccm으로 일정하게 유지시킨다. 하기 변수를 사용하여 상기와 같이 CVD를 수행한다: 15nm 알루미늄, 1nm 철 및 2nm 몰리브덴 금속 층을 사용하여 850℃에서 1분동안 CVD를 수행한다. 도 1E는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0098]

실시예 4: 메테인 기체 흐름이 500sccm인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 3과 동일하게 유지시킨다. 도 1F는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0099]

실시예 5: 메테인 기체 흐름이 250sccm인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 3과 동일하게 유지시킨다. 도 1G는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0100]

실시예 6: 메테인 기체 흐름이 100sccm인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 3과 동일하게 유지한다. 도 1H는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0101]

실시예 7~9:

[0102]

실시예 7~9는 다른 모든 변수를 일정하게 유지하면서 연속적인 CVD 공정에서 사용되는 에틸렌 기체의 유속을 감소시킨 점에서 실시예 3~6을 반영한다. 상기에서와 같이, 이들 실시예는 모두 성장 밀도, 나노튜브 다공성, 나노튜브 길이 및 스퀘어당 저항 값을 세밀하게 조절할 수 있음을 보여준다. (스퀘어당 저항은 일반적으로 나노튜브의 다공성 및/또는 그의 전체적인 전도성 품질을 평가하는데 사용된다.) 실시예 7~9에 대한 도면은 각각 기체 흐름을 감소시킨데 따른 직물을 보여준다. 흐름이 감소됨에 따라, 직물 밀도가 감소되고 저항이 증가한다.

[0103]

실시예 7: 아르곤 흐름 및 수소 흐름을 각각 100sccm 및 400sccm으로 일정하게 유지시킨다. 에틸렌 기체는 5.0sccm으로 유동시킨다. 금속 층은 다음과 같다: 알루미늄 5.0nm, 철 1.0nm 및 몰리브덴 2.0nm. CVD 온도는 800℃이고 10분간 실행한다. 도 1I는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0104]

실시예 8: 에틸렌 기체 흐름이 2.5sccm인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 7과 동일하게 유지시킨다. 도 1J는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0105]

실시예 9: 에틸렌 기체 흐름이 1.0sccm인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 7과 동일하게 유지시킨다. 도 1K는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0106] 실시예 10~12:

[0107] 실시예 10~12는 다른 모든 변수를 일정하게 유지하면서 CVD 온도를 감소시킨 효과를 보여준다. CVD 방법은 온도 외의 다른 부분에서는 실시예 1과 상당히 동일하다. 이들 실시예는 또한 나노직물 및 나노튜브의 다공성, 두께 및 길이 면에서 세밀하게 조절할 수 있음을 보여준다. 실시예 10~12에 대한 도면은 각각 CVD 온도 감소에 따른 직물을 도시한다. 온도가 감소함에 따라, 직물 밀도는 감소하고 저항은 증가한다.

[0108] 실시예 10: 15nm의 알루미늄, 1nm의 철 및 2nm의 폴리브텐이 코팅된 규소 기판에서, 상기와 같이 Ar/H 흐름 중에서 725sccm의 메테인 기체 흐름을 사용하여 900℃에서 10분간 CVD를 수행한다. 도 1L은 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0109] 실시예 11: CVD 온도를 850℃로 감소시킨 것을 제외하고는, 모든 변수를 실시예 10과 동일하게 유지시킨다. 도 1M은 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0110] 실시예 12: CVD 온도를 800℃로 감소시킨 것을 제외하고는, 모든 변수를 실시예 10과 동일하게 유지시킨다. 도 1N은 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0111] 실시예 13~16:

[0112] 실시예 13~16에 대한 도면은 각각 CVD 수행 시간 감소에 따른 직물을 도시한다. 수행 시간이 감소됨에 따라, 직물 밀도는 감소되고 저항은 증가한다.

[0113] 실시예 13: 15nm의 알루미늄, 1nm의 철 및 2nm의 폴리브텐으로 코팅된 규소 기판 상에서, 725sccm의 메테인 기체 흐름 및 상기와 같이 100:400sccm Ar:H₂ 에서 850℃에서 10분간 CVD를 수행한다. 도 10는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0114] 실시예 14: CVD 수행 시간을 5분으로 감소시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 13과 동일하게 유지시킨다. 도 1P는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0115] 실시예 15: CVD 수행 시간을 2분으로 감소시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 13과 동일하게 유지시킨다. 도 1Q는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0116] 실시예 16: CVD 수행 시간을 1분으로 감소시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 13과 동일하게 유지시킨다. 도 1R은 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0117] 실시예 17~20:

[0118] 실시예 17~20은 알루미늄 금속 층의 두께 변화가 생성되는 필름에 대해 갖는 효과를 보여준다. 상기에서와 같이, 이들 실시예는 모두 성장 밀도, 나노튜브 다공성, 나노튜브 길이 및 스퀘어당 저항 값 면에서 세밀하게 조절할 수 있음을 보여준다. 실시예 17~20에 대한 도면은 각각 금속 층 촉매의 두께 감소에 상응하는 직물을 도시한다. 두께가 감소됨에 따라, 직물 밀도가 감소하고 저항이 증가한다.

[0119] 실시예 17: 25nm의 알루미늄, 1nm의 철 및 2nm의 폴리브텐으로 코팅된 규소 기판상에서, 725sccm의 메테인 기체 흐름을 사용하고, 아르곤 및 수소 기체 흐름을 각각 100sccm 및 400sccm으로 일정하게 유지시키면서, 850℃에서 10분간 CVD를 수행한다. 도 1S는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0120] 실시예 18: 알루미늄 층의 두께를 15nm로 감소시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 17에서와 동일하게 유지시킨다. 도 1T는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0121] 실시예 19: 알루미늄 층의 두께를 5nm로 감소시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 17과 동일하게 유지시킨다. 도 1U는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0122] 실시예 20: 알루미늄 층의 두께를 0nm로 감소시킨(이 실시예에서는 알루미늄이 침착되지 않음) 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 17과 동일하게 유지시킨다. 도 1V는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0123] 실시예 21 및 22:

[0124] 실시예 21 및 22는 금속 박층의 두께를 변화시키고 기판으로서 이산화규소를 사용한 결과를 나타낸다. 금속 층의 두께 변화로 인해 나노튜브의 다공성, 특히 유형이 조정될 수 있다. 보다 두꺼운 층은 성장하는 MWNT에 더욱 기여하는 반면, 보다 얇은 층은 보다 우수한 SWNT를 성장시키며 높은 나노튜브 성장 온도에서 기화되기 때문에 잔류 금속량이 적다. 실시예 21 및 22에 대한 도면은 각각 금속 촉매 층의 두께 감소에 상응하는 직물을 도시한다.

다. 두께가 감소됨에 따라, 직물 밀도는 감소되고 저항은 증가한다.

[0125] 실시예 21: 2.0nm의 알루미늄, 0.5nm의 철 및 1.0nm의 폴리브텐 박층으로 코팅된 이산화규소 기판 상에서, 500sccm의 메테인 기체 흐름 및 100:400sccm의 Ar:H₂에서 850℃에서 10분간 CVD를 수행한다. 도 1W는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0126] 실시예 22: 1.0nm 알루미늄, 0.5nm 철 및 1.0nm 폴리브텐의 금속 박층 두께를 사용한 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 21과 동일하게 유지시킨다. 도 1X는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0127] 실시예 23 및 24:

[0128] 실시예 23 및 24는 규소 및 이산화규소 기판 상에서 CVD에 의해 성장된 필름을 보여준다. 이들 실시예는 상이한 기판 상에서도 다공성을 조절할 수 있음을 보여준다. 여기에서, 본 발명자들은 반도체 기판 및 절연 기판의 예를 갖는다. 다양한 기판 층에서 성장을 달성할 수 있어서, 전형적인 반도체 공정 흐름 내로 즉시 통합될 수 있고 용이하게 제조될 수 있다. 실시예 23 및 24에 대한 도면은 기판의 유형에 따라 직물 밀도가 변화되고, 따라서 저항도 변화됨을 보여준다.

[0129] 실시예 23: 15nm의 알루미늄, 1.0nm의 철 및 2.0nm의 폴리브텐 박층으로 코팅된 규소 기판 상에서, 500sccm의 메테인 기체 흐름에서 850℃에서 2분간 CVD를 수행한다. 도 1Y는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0130] 실시예 24: 이산화규소를 기판으로서 사용한 것을 제외하고는, 모든 변수를 실시예 23과 동일하게 유지시킨다. 도 1Z는 이 절차로부터 생성된 필름의 현미경 사진이다.

[0131] 나노입자를 사용한 나노직물의 성장

[0132] 나노직물을 성장시키는 또 다른 바람직한 방법에서는 탄소 나노튜브 성장 촉매로서 금속 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자(예컨대, 산화철)를 사용한다. 금속 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자는 좁은 입경 범위를 갖는다. 이 좁은 범위로 인해, 궁극적인 나노직물을 구성하는 나노튜브의 직경 및 유형을 더욱 효과적으로 조절할 수 있다. 사용되는 기판의 표면을 유도화시켜 더욱 소수성 또는 친수성인 환경을 만듦으로써 촉매 입자의 더욱 우수한 접촉을 촉진시킨다. 기판의 특성에 의해, 나노입자의 분산 수준을 단일 층 나노튜브 직물을 생성시키기에 충분한 정밀도로 조절할 수 있다.

[0133] 도 3A는 나노직물을 성장시키는데 사용되는 예시적인 구조체(20)의 단면도이다. 기판(12)에는 금속 나노입자 또는 금속 산화물 나노입자(16)가 분포되어 있다. (간단하게 하기 위하여, 도면은 분포된 입자를 연속 층으로서 도시하고 있지만, 당해 분야의 숙련자는 실제로 구조체(20)가 비교적 불연속적인 나노입자의 분포를 가짐을 알 것이다.) 탄소 나노튜브의 제조에 사용되는 기판 표면은 규소, 열 산화물, 산화규소, 질화규소, 텅스텐, 텅스텐/티탄, 및 CMOS 및 반도체 제조 공정에 통상적으로 사용되는 다른 전형적인 절연체, 반도체 및 금속 표면을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 임의의 물질일 수 있으며, 표면은 상기 언급한 바와 같이 그 안에 이미 규정된 전자 구성요소 및 패턴을 가질 수 있고, 기판은 작용화되거나 작용화되지 않을 수 있다.

[0134] 도 3B는 나노입자(16)로 코팅된 기판을 사용하여 나노직물을 성장시키는 방법을 도시한다. 페리틴과 물의 혼합물을 생성시킨다. 예를 들어, 통상적인 농도(1~1000 μM)(SIGMA 카탈로그)로 탈아온수에 용해된 페리틴을 제공한다. 페리틴은 유기 층 또는 셀 내에 천연적으로 캡슐화된 철을 함유하며, 캡슐화된 철을 후속 나노튜브 제조에 사용할 수 있도록 처리될 수 있다. 공기 또는 산소 산화 또는 플라즈마 회분화(ashing)를 이용하여 이 셀을 산화시키면, 산화철 나노입자만 남기고 제거된다. 나노튜브의 CVD 성장 동안, 산화철 나노입자가 환원되어 나노튜브의 성장을 촉진시키는 금속 철 나노입자를 남긴다. 페리틴 또는 임의의 적절한 나노입자를 사용하는 목적은 나노입자를 균일한 방식으로 표면 상에 분산시키는 것이다(단분산). 페리틴 입자는 아래 논의되는 나노입자들이 그러한 것처럼 매우 좁은 직경 범위를 갖는다.

[0135] 페리틴 용액을 기판(12)의 표면에 도포한다(310). 도포하기 전에, 기판을 유도화시켜, 표면으로의 페리틴의 접착을 촉진시키기 위하여 기판을 더욱 친수성 또는 소수성으로 만들 수 있다. 기판을 건조시킨다(320)(예를 들어, 약 5분이면 충분한 것으로 밝혀졌음). 이에 따라, 기판의 표면에 페리틴 코팅이 남겨진다. 이어, 단백질을 셀을 페리틴 입자로부터 제거한다(330). 예를 들어, 이 구조체를 400~800℃에서 약 15분간 산화시킬 수 있거나, 또는 플라즈마 회분화 작업을 수행할 수 있다. 산화 공정은 페리틴으로부터 실질적으로 모든 단백질성 셀을 제거함으로써, 산화철의 나노입자의 코팅(16)을 남긴다. 나노입자는 직경이 약 2~5nm이거나, 더욱 구체적으로 직경이 대략 3nm이다. (리, 상기 46 Journal Physical Chem. 참조.) 페리틴으로부터 촉매 입자가

형성되면, CVD를 수행하여(340) 나노튜브의 나노직물을 성장시킬 수 있다. 예를 들어, 전체 웨이퍼 표면 상에 접촉하는 나노튜브의 단일 층으로서 나노직물을 성장시킬 수 있다. 상기 실시태양은 스위칭 접합점 위에 떠 있는 채로 유지되기에 충분한 밀도를 갖는 전도성 (주로) 단일 층 직물을 성장시키는데 이바지한다.

[0136] 또 다른 실시태양에서는, 금속 리간드-촉매 전구물질 분자를 사용하여 작용화된 기관 표면에 금속 나노입자를 침착시킴으로써 나노튜브의 성장을 이루는데 도움을 준다. 전형적으로는, 금속/리간드 착체의 화학식은 ML (여기에서, M 은 철, 코발트 또는 니켈 같은 금속이고, L 은 금속에 대한 친화력을 갖는 하나 이상의 유기 리간드임) 같은 화학식을 가질 것이다. 한 가지 화학식은 $C_xH_y(COOH)$ 일 수 있으나, 다른 탄소, 산소, 질소 및/또는 황-함유 리간드가 공지되어 있고 이들을 사용할 수 있다. 유기 잔기에 착화된 금속 나노입자를 작용화된 기관 표면에 침착시킨다. 표면을 작용화시켜 회전 코팅 동안 리간드 결합을 최적화시키는데, 이 절차에 의해 미처리 나노입자가 최소한으로 침착될 수 있다. 특정 실시태양에서는, 예컨대 3~5nm의 매우 특수한 크기 범위를 갖고 기관상에서 단분산될 수 있는, 유기 셸을 갖는 금속 나노입자를 합성하는 일반적인 방법을 이용한다.

[0137] 특정 실시태양에서는 탄소 나노튜브 성장 촉매로서 미리 형성된 산화철 입자를 사용한다. 목적하는 나노튜브 성장 밀도를 뒷받침하기에 충분한 농도로 산화철 나노입자를 기관에 도포한다. 이어, 기관을 본원에 기재되어 있는 바와 같이 CVD 처리한다. 임의적으로는, CVD를 실행하기 전에 기관을 건조 및/또는 산화시킬 수 있다. 예를 들어, 회전 코팅에 의해 산화철 나노입자를 기관 표면에 도포할 수 있다. 한 실시태양에서는, 산화철을 1:10의 비로 탈이온수에 현탁시킨다. 수성 철 현탁액을 기관 표면에 도포하고, 기관을 약 1000rpm으로 회전시켜 현탁액을 분포시킨다. 이어, 표면을 4000rpm으로 회전시켜 현탁액을 건조시킨다. 산화철 나노입자를 1회보다 더 많이 도포할 수도 있다. 요구되는 산화철 나노입자의 도포 횟수는 사용되는 현탁액의 농도, 생성되는 나노입자의 목적하는 표면 밀도, 목적하는 직물의 물리적 특성, 및 사용되는 기관의 물리적 특성에 따라 달라질 것이다.

[0138] 또 다른 실시태양에서는, 액체 촉매 전구물질 현탁액을 사용한다. 도 3C에는 액체 금속 촉매를 사용하여 나노직물을 성장시키는 방법이 도시되어 있다. 액체 금속 촉매를 제조한다. 예를 들어, 용해된 금속 촉매, 예를 들어 질산철($Fe(NO_3)_3$)과 메탄올을 혼합하고, 기관에 도포한다(350). 기관을 예컨대 회분화에 의해 산화시킴으로써(360), 기관의 표면에 산화철 나노입자의 분산액을 남긴다. 이어, 기관에 CVD 공정을 수행하여(370) 나노튜브를 성장시킨다. 아래 제공되는 것은 상기 원리를 이용하여 나노직물을 성장시키는 몇 가지 예시적인 방법이다.

[0139] 실시예 25:

[0140] 이는 금속-리간드 촉매 전구물질 분자를 사용하는 나노입자의 예이다. HMDS(헥사메틸디실란)을 접착 층으로서 4000rpm에서 1분간 이산화규소 기관 상으로 회전시킨다. 메탄올중 라우르산의 용액에 1:3.3의 Fe :라우르산의 비로 $Fe(NO_3)_3$ 를 용해시킴으로써, 철 나노입자를 제조한다. 나이트레이트 용액을 배출시켜, 질산 및 용매를 펌핑해낸다. 이어, 건조된 철 나노입자를 톨루엔 10mL 및 아이소프로판올 10mL에 첨가하여 나노입자를 용액중에 재현탁시킨다. Fe 나노입자 용액을 아이소프로판올 중에 1:25로 희석시킨다. 아이소프로판올중 1:25 철 나노입자 용액 중의 철 나노입자를 1000rpm에서 30초간, 이어 4000rpm에서 20초간 회전시킴으로써 웨이퍼 상에 침착시킨다. Fe 나노입자를 2회 침착시키고 회전시킨다. 기관을 100℃에서 소성시켜 용매를 제거하고, 이어 O_2 플라즈마에서 30분간 회분화시킨다. 메테인의 500sccm 흐름 및 $Ar:H_2$ 의 100:400sccm 흐름에서 850℃에서 10분동안 CVD를 수행한다. 도 3D는 이 절차로부터 생성된 나노직물의 현미경 사진이다. 금속에 결합되는 유기 리간드(페리틴의 단백질 셸과 유사함)를 변화시킴으로써, 이 실시태양의 나노입자를 특정 크기로 조정할 수 있다. 또한, 상이한 금속 또는 금속 산화물 부류의 나노입자를 용액 중에서 함께 혼합할 수 있고, 촉매로서, 예컨대 50% Fe 및 50% Co , 또는 33% Fe , 33% Co 및 33% Al , 또는 임의의 다른 적절한 조합으로 사용할 수 있다.

[0141] 실시예 26:

[0142] 이는 이산화규소 기관 상으로 분산되지만 표면에 회전 코팅되지는 않은 용액중 철 나노입자의 예이다. 촉매를 표면 상으로 분산시킨 후, 기관을 5분간 정지시킨 다음 덮어서 100℃에서 소성시킴으로써 용매를 제거하고, 이를 회분화시킨다. 메테인의 500sccm 흐름 및 $Ar:H_2$ 의 100:400sccm 흐름에서 850℃에서 10분동안 CVD를 수행한다. 도 3E는 이 절차로부터 생성된 나노직물의 현미경 사진이다.

[0143] 실시예 27:

[0144] 실시예 27은 표면에 페리틴을 갖는 기관으로부터 탄소 나노튜브를 성장시킴을 설명한다. 이 방법은 촉매 전구물질로서 페리틴을 사용함을 포함한다. 탈이온수중 페리틴의 1:10 혼합물을 웨이퍼의 실리카 표면에 도포한다. 웨

이퍼를 건조시켜, 기관의 표면에 분산된 페리틴의 코팅을 남긴다. 기관을 산화시켜 비-철 유기 물질을 제거하고, 오븐에 넣는다. 오븐을 Ar:H₂에서 10분간 700℃로 상승시킨 다음, Ar:H₂에서 7분간 800℃로 상승시킨다. 에틸렌의 10sccm 흐름 및 Ar:H₂의 600:400sccm 흐름에서 800℃에서 40분동안 CVD를 수행한다. 도 3F는 촉매 전구물질로서 페리틴을 사용하여 성장시킨 탄소 나노튜브의 FESEM 현미경 사진이다.

[0145]

나노입자 및 금속 박층의 조합을 사용한 나노직물의 성장

[0146]

나노직물을 성장시키는 다른 바람직한 방법에서는 기관 표면 상의 금속 박층과 함께 나노입자를 사용한다. 이 방법에 따르면, 박층 침착의 용이성 및 나노튜브를 성장시키는 공정을 보조하는데 있어서의 그의 특성의 이점을 취하면서 촉매 입자를 용이하게 분포시킬 수 있다. 알루미늄과 몰리브덴이 나노튜브를 성장시키는 표면 탄소 전구물질을 발생시키는데 유용함을 상기한다.

[0147]

도 4A는 나노직물을 성장시키는데 사용되는 예시적인 구조체(30)의 단면도이다. 기관(12)은 금속 촉매 박층(14) 및 그 위에 분포된 나노입자(16)를 갖는다. 탄소 나노튜브의 제조에 사용되는 기관 표면은 규소 또는 열 산화물, 예컨대 산화규소, 알루미늄을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 임의의 물질일 수 있다. 최상층은 절연체, 반도체 또는 금속일 수 있다. 흥미를 끄는 전형적인 기관은 이산화규소(SiO₂), 질화규소(Si₃N₄), 티탄, 티탄/텅스텐 및 표준 CMOS 및 반도체 공정에 사용되는 다른 물질을 포함한다. 표면은 그 안에 전술한 물질의 다양한 구성요소 및 구조체(예컨대, 격자)가 이미 형성되어 있을 수 있다. 또한, 표면을 작용화시키거나 또는 작용화시키지 않을 수 있다.

[0148]

도 4B는 금속 박층과 함께 나노입자를 사용함으로써 (예컨대, 웨이퍼 표면을 덮도록) 탄소 나노튜브의 나노직물을 성장시키는 방법을 도시한다. 먼저, 기관(12)을 제공하고, 금속 촉매의 박층을 상기 기재된 바와 같이 적어도 웨이퍼의 선택된 영역 또는 전체 웨이퍼 표면에 제공한다(410). 이는 금속 촉매 박층(14)을 형성한다. 그 후, 금속 촉매 박층(14)의 표면에 나노입자(16)를 분포시켜 도포한다(420). 나노입자를 도포하는 상기 임의의 방법, 예를 들어 나노입자의 현탁액의 회전 코팅을 이용하여 이를 수행할 수 있다. 페리틴, 액체 금속 촉매 전구물질 및 금속 리간드-촉매 전구물질 분자 같은 촉매 전구물질을 기관상의 금속 박층과 함께 사용하여 탄소 나노튜브 직물을 성장시킬 수 있다. 나노튜브를 도포하는 방법에 따라, 기관을 건조시킬 수 있다(임의적으로)(425). 기관을 산화시킨다(430). 이렇게 형성된 구조체(30)를 CVD 처리하여(440) 나노직물을 형성할 수 있다.

[0149]

미리 형성된 나노튜브를 사용하는 나노직물 제조

[0150]

도입부

[0151]

나노직물을 형성시키는 한 가지 바람직한 방법은 미리 형성된 나노튜브와 함께 회전 코팅 기법을 사용한다. 나노튜브를 전자 소자로서 사용하고자 하는 경우에는, 나노튜브가 비정질 탄소를 충분히 함유하지 않아야 한다. 다른 이점 중에서, 이 기법은 표준 CMOS 공정 흐름 또는 반도체 제조 방법의 열 경비를 발생시키지 않는 실온 공정을 이용하기 때문에, CVD에 의한 나노튜브의 성장보다 반도체 제조 환경에 더욱 도움이 된다. 또한, 이 나노튜브의 일체화의 전체 경비는 매우 저렴하다.

[0152]

도 5A는 웨이퍼 기관(12) 및 그 위의 나노직물(54)을 갖는 예시적인 구조체(50)를 도시한다. 나노직물(54)은 전체 웨이퍼 표면을 덮도록 제조될 수 있다.

[0153]

예시적인 비제한적인 기관(12)은 상기 기재된 것과 유사하다. 기관은 회전 코팅에 의해 나노튜브를 침착시킬 수 있는 임의의 물질일 수 있으나, 바람직하게는 이산화규소, 질화규소, 규소상 알루미늄, 또는 규소 또는 이산화 규소 상의 알루미늄, 몰리브덴, 철, 티탄, 백금 및 산화알루미늄의 임의의 조합을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 열 산화물 또는 질화물, 또는 반도체 산업에서 유용한 임의의 다른 기관으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질일 수 있다.

[0154]

작용화된 기관 표면상에서의 나노튜브의 회전 코팅

[0155]

도 5B는 작용화된 탄소 나노튜브 성장 기관 표면(52)에 나노튜브의 직물을 제조하는 방법을 도시한다. 표면을 작용화시킴으로써 기관 표면(52)을 회전 코팅에 대해 준비할 수 있다. 구체적으로, 웨이퍼/기관 표면의 작용화는 기관의 표면을 유도화시킴을 포함한다. 예를 들어, 친수성 상태를 소수성 상태로 화학적으로 전환시키거나 또는 아민, 카복실산, 티올 또는 설포네이트 같은 작용기를 제공하여 기관의 표면 특징을 변화시킬 수 있다. 작용화는 산소 플라즈마에서 기관을 산화 또는 회분화시켜, 기관 표면으로부터 탄소 및 다른 불순물을 제거하고

균일 반응성의 산화된 표면(이는 이후 실란과 반응시킴)을 제공하는 임의적인 최초 단계(510)를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 이러한 중합체중 하나는 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTS)이다. 나노튜브 현탁액을 도포하기 전에 기관 표면(52)을 유도화시켜(520), 나노튜브의 결합을 향상시킬 수 있다. 본 발명자들은 임의의 반응성 실란을 이러한 표면의 작용화에 사용할 수 있을 것으로 예견하였다. 특정의 비한정적인 실시태양에서는, 회분화되거나 회분화되지 않은 기관 표면(52)을 적합한 유기 용매(예: 헥산)중 APTS의 약 1~50밀리몰 용액, 더욱 바람직하게는 헥산중 APTS의 13~28밀리몰 용액에 노출시켜, 기관 표면에 APTS의 대략 단일 층이 침착되도록 한다. 이러한 APTS의 단일 층을 형성시키기 위하여, 전형적으로는 기관을 APTS 용액에 30분간 침지시킨다. 표면(52)을 회전 코팅할 준비가 되면, 탄소 나노튜브를 기관에 분산시키고(530), 나노튜브를 분산시키기 위하여 표면을 회전시켜, 나노튜브 직물(예를 들어, 도 5A의 직물(54))을 형성한다. 이어, 기관을 (임의적으로) 어닐링시킨다(540).

[0156] 나노튜브를 표면에 도포하여 나노직물을 제조하고, 목적하는 직물 특성을 달성하기 위하여, 상이한 방법을 이용할 수 있으며; 다른 방법에 앞선 한 방법의 선택은 부분적으로는 사용되는 미리 형성된 나노튜브의 특성에 따라 달라진다. 예를 들어, 특정 실시태양에서는 레이저-삭마된 SWNT를 사용하고; 다른 실시태양에서는 시판중인 고압 일산화탄소 분해 SWNT 나노튜브, 예컨대 라이스 유니버시티(Rice University)에서 구입할 수 있는 HiPco™를 사용하며; 또 다른 실시태양에서는 다른 나노튜브를 사용할 수 있다.

[0157] 몇몇 실시태양에서는, 레이저-삭마된 나노튜브를 약 100~500 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 용매와 혼합한다. SWNT의 현탁 및 회전 코팅을 통한 분배에 상당히 유용한 용매는 아이소프로판올, 메탄올, 에탄올, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 클로로벤젠, n-메틸피롤리딘온, 디메틸포아마이드, 디메틸설폭사이드, 아세트나이트릴, 헥산, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드 및 클로로폼을 포함한다. 이들 용매가 모두 나노튜브를 현탁시킬 수 있기는 하지만, 용매 선택에는 목적하는 필름 및 사용되는 기관의 정밀한 특징이 중요하다. 저 비점 용매가 필요한 경우, 헥산이 예컨대 DMSO보다 더욱 탁월한 선택이 된다. 1,2-디클로로벤젠은 그의 탁월한 현탁 특성 및 산업상의 반도체 공정과의 양립가능성으로 인해 바람직한 용매이다.

[0158] 몇몇 실시태양에서는, HiPco™ 나노튜브를 사용할 수 있다. HiPco™ 나노튜브는 SWNT이고, 비정질 침착물, 섬유상 침착물 및 다른 불순물을 비교적 함유하지 않는다. HiPco™ 튜브를 레이저 삭마된 나노튜브의 경우보다 더 묽은 농도, 전형적으로는 10~200 $\mu\text{g/mL}$ 로 오쏘디클로로벤젠 내로 혼합한다.

[0159] 상기 실시태양에서, 바람직한 농도는 사용되는 나노튜브의 길이에 따라 달라진다. 레이저 삭마된 나노튜브는 HiPco™ 튜브보다 더 긴 전체 길이를 갖는 경향이 있다. 사용되는 나노튜브와는 무관하게, 혼합물중의 나노튜브는 예컨대 초음파 처리에 의해 적절하게 분산되어야 한다.

[0160] 적절하게 분산된 나노튜브를 회전 코팅에 의해 기관 표면 상으로 도포할 수 있다(530). 이러한 표면은 저장 후 또는 임의의 기관 제조 단계(예컨대, 표면의 작용화) 후에 잔류하는 임의의 잔류물을 비교적 함유하지 않아야 한다. 용매(예: 헥산)가 기관의 표면에 존재하는 경우에는, 예컨대 100~115℃에서 1분간 소성시킴으로써 이를 제거할 수 있다. 임의의 저장 용매를 제거한 후에는, 나노튜브를 기관 표면 상으로 회전시킨다.

[0161] 나노튜브를 회전 코팅시키는 한 방법은 나노튜브 용액이 기관 표면에 침착되는 동안 기관을 예컨대 1000rpm에서 약 30초간 회전시킴을 포함하거나, 또는 다르케는 회전시키기 전에 이들을 도포할 수 있다. 이어, 기관을 예컨대 건조할 때까지 4000rpm에서 회전시킴으로써 건조시킬 수도 있다(즉, 임의적으로). 또한, 기관 표면이 목적하는 밀도의 나노튜브로 코팅될 때까지, 나노튜브 현탁액의 코트를 유사한 방식으로 도포할 수 있다. 목적하는 용도에 기초하여 리본 밀도를 변화시킬 수 있다. 적절한 나노튜브 층은 전형적으로 1~1000k Ω /스퀘어의 스퀘어당 저항 측정치를 갖는다. 특정 용도의 경우, 1k Ω /스퀘어 미만의 스퀘어당 저항을 갖는 나노튜브 층이 바람직할 수 있으며, 또 다른 용도의 경우에는 1~10M Ω /스퀘어의 스퀘어당 저항 측정치를 갖는 나노튜브 필름이 충분할 수 있다. 전형적으로는, 나노튜브 현탁액을 기관 표면에 4회 코팅하여, 전기 전도성 경로가 중복되는 직물을 생성시킨다. 목적하는 밀도의 나노튜브 층, 즉 단일 층을 기관 상으로 회전시킨 후, 기관을 예컨대 100~115℃에서 한 번 더 소성시켜(540), 임의의 잔류 용매를 제거한다. 상기 기재된 바와 같이 4회 코팅한 다음, 100k Ω 이하의 스퀘어당 직물 저항이 전형적으로 측정된다. 스퀘어당 실제 저항은 사용되는 나노튜브의 품질, 이들의 조성 및 전체적인 순도에 따라 달라진다.

[0162] 작용화되지 않은 기관 표면 상에서의 나노튜브의 회전 코팅

[0163] 작용화되지 않은 기관 표면을 회전 코팅에 의해 나노튜브로 코팅할 수 있다. 예컨대 산소 플라즈마에서 회분화

시켜 표면을 산화시킴으로써 표면 불순물을 제거할 수 있거나, 또는 표면을 코팅시키고 산화시키지 않을 수도 있다. 사용되는 나노튜브는 레이저-삭마된 SWNT 또는 HiPco™ 나노튜브일 수 있지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0164] 회전 코팅에 의해, 적절하게 분산된 나노튜브를 작용화되지 않은 기판 표면에 침착시킬 수 있다. 상기와 유사하게, 나노튜브 용액을 기판 표면에 도포하면서 기판을 1000rpm에서 30초간 회전시켜 나노튜브를 분포시킬 수 있거나, 또는 용액을 먼저 도포한 다음 회전시킬 수도 있다. 기판 표면이 목적하는 밀도의 나노튜브로 코팅될 때까지 나노튜브 현탁액의 추가적인 코트를 도포할 수 있다. 예를 들어 건조할 때까지 4000rpm에서 회전시킴으로써 기판을 도포 단계 사이에서 건조시킬 수 있다(임의적으로).

[0165] 상기에서와 유사하게, 리본 밀도는 목적하는 용도에 기초하여 변화될 수 있다. 전형적으로는, 상기 변수를 이용할 때 나노튜브 현탁액을 작용화되지 않은 기판 표면에 8회 코팅하여, 전기 전도성 나노튜브의 직물을 수득한다. 목적하는 밀도의 나노튜브 층을 기판 표면 상으로 회전시킨 후, 기판을 예컨대 100~115℃에서 다시 한 번 소성시켜 임의의 잔류 용매를 제거할 수 있다. 이러한 방법에 의해 전형적으로 1~100kΩ(이는 수행되는 도포 횟수 및 사용되는 나노튜브의 순도 및 특징에 따라 달라짐)의 스퀘어당 나노튜브 층 저항 측정치가 얻어진다. 후속해서 나노튜브를 용매에 적용시킴에 의해 표면에 침착된 나노튜브가 용매화되어 제거될 수 있기 때문에, 용매화된 나노튜브의 후속 도포 전에 기판과 나노튜브를 경화시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 경화는 증발 또는 건조를 통해 이를 수 있다. 후속 용해 및 이미 회전 코팅된 튜브의 제거(용해에 의해 나노튜브와 기판 표면 사이의 반 데르 발스 인력을 극복하는 원심력으로부터 제거)를 억제하는 다른 방법은 후속 회전 코팅 단계에 다른 용매를 사용하는 것이다.

[0166] 아래에 놓인 표면의 작용화, 회전 코팅 변수(시간의 길이 및 RPM), 용매 선택, 나노튜브 유형 및 농도, 나노튜브의 직경 및 길이, 도포 횟수 및 기판 유형과 조성을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 이러한 변수를 변화시킴으로써 나노튜브 리본의 밀도를 조절할 수 있다.

[0167] 아래에는 상기 원리를 이용하여 나노직물을 제조하는 몇 가지 예시적인 방법이 제공된다.

[0168] 실시예 28:

[0169] 웨이퍼 기판을 먼저 산소 플라즈마에서 15분간 회분화시킨다. 회분화 후, 기판을 작용화제인 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTS)과 헥산의 용액(APTS 30~60 μL 대 헥산 10mL의 비)중에 30분간 담가둔다. 표면 작용화 단계 동안, 나노튜브 용액을 제조한다. 나노튜브 1mg 및 1,2-디클로로벤젠 50mL를 포함하는 용액에 HiPco™ SWNT를 혼합한다. 이어, 나노튜브 용액을 시간동안 초음파 처리하여, 나노튜브를 용매 용액에 적절하게 분산시킨다. 나노튜브 침착 전에, 기판을 헥산 욕으로부터 제거하고, 100~115℃에서 1분간 소성시켜 임의의 용매 잔류물을 제거한다. 소성 후, 나노튜브를 1000rpm에서 30초간 웨이퍼 상으로 회전시켜 나노튜브를 분포시킨 다음, 이들을 4000rpm에서 회전시켜 웨이퍼를 건조시킨다. 이러한 SWNT 회전 코팅을 웨이퍼에 4회 도포한다. 회전 후, 웨이퍼를 100~115℃에서 다시 소성시켜 임의의 잔류 용매를 제거한다.

[0170] 1~100kΩ의 스퀘어당 저항이 측정되었다. 도 5C 및 도 5D는 작용화된 표면 상으로 회전된 HiPco™ SWNT의 상이한 배율에서의 FESEM 상을 나타낸다.

[0171] 실시예 29:

[0172] 레이저-삭마된 나노튜브 10mg을 1,2-디클로로벤젠 100mL중에 혼합시키고 웨이퍼 표면 상으로 회전시킨 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 28과 동일하게 유지시킨다. 100~400kΩ의 스퀘어당 저항이 측정되었다. 도 5E는 작용화된 표면과 회전 코팅된 레이저 삭마된 SWNT의 FESEM 상을 나타낸다. 비정질 탄소 불순물을 함유하는 몇몇 입자도 관찰된다.

[0173] 실시예 30:

[0174] 회전 코팅에 사용되는 시판이 수평으로 평평하지 않고 계단 모양인 것을 제외하고는 모든 변수를 실시예 29와 동일하게 유지시킨다. 도 5F는 이 방법에 따라 기판 상으로 회전된 나노직물의 현미경 사진을 도시하며; 현미경 사진에서는 나노튜브가 반 데르 발스 인력을 통해 기판 표면에 순응함을 볼 수 있다. 본 발명자들은 순응형 나노직물이 평평하지 않은 전기기계적 스위치, 특히 수직형 전기기계적 스위치를 제조하는데, 또는 상호접속부, 작동기, 계전기, 센서 및 다른 전자 소자로서 유용할 수 있다고 기대한다.

[0175] 실시예 31:

- [0176] 탄소 나노튜브를 아래와 같이 작용화되지 않은 표면에 침착시킨다. 웨이퍼 표면을 1분간 회분화시킨다. 상기 실시예 28에 나타낸 바와 같이 나노튜브 용액을 웨이퍼 상으로 침착 및 회전시킨다. 나노튜브 혼합물을 웨이퍼 표면에 8회 도포하여, 나노튜브 직물의 상이한 구획 상에서 50~100kΩ의 스퀘어당 저항 측정치를 수득한다. 도 5G는 다층 나노직물을 생성시키기에 충분하게, 작용화되지 않은 웨이퍼 표면 상으로 회전된 SWNT의 FESEM 상을 나타낸다. 도 5H는 약 130nm의 폭을 갖는 미리 제작된 금속 전극을 갖는 기판 상으로 회전된 단일 층 직물의 FESEM 현미경 사진을 나타낸다.
- [0177] 바람직한 실시태양은 광범위한 농도의 미리 형성된 나노튜브를 사용하여 작동된다. 예를 들어, 레이저 삭마된 나노튜브의 경우, 약 0.1~0.5mg/mL(100~500 μg/mL)의 농도가 이용된다. 나노튜브의 순도 및 길이에 따라 농도를 바람직하게 조정하며; 예컨대 보다 짧은 나노튜브가 하나의 회전 범위를 갖고, 보다 긴 나노튜브는 상이한 범위를 갖는다.
- [0178] 또한, 바람직한 실시태양에서는 바람직하게는 나노튜브 용액을 조음과 처리한다. 예를 들어, 바람직한 실시태양에서는 30~120분의 조음과 처리 시간을 이용한다.
- [0179] *나노직물의 패턴화*
- [0180] 나노직물을 형성시키는 개선된 신규 방법을 이용하여 나노직물로부터 제품을 제조할 수 있다. 상기 기재되고 인용된 미국 특허원에는 이러한 직물 및 제품의 특수한 용도(한정되지는 않음)가 기재되어 있다. 예를 들어, 직물의 일부를 선택적으로 제거하기 위한 다양한 마스크링 및 패턴화 기법이 이들 특허원에 기재되어 있으나, 간결하게 하기 위하여 본원에 반복해서 기재하지는 않는다. 또한, 다양한 구성요소 구성이 상기 인용된 특허원에 기재되어 있으나, 본원에서는 간결하게 하기 위해 반복해서 기재하지 않는다.
- [0181] 예를 들어 도 6은 패턴화된 나노직물을 제조하는데 사용되는 예시적인 구조체의 단면도이다. 이 방법에서는 전자 소자로서 사용될 수 있는 탄소 나노튜브 직물의 패치를 생성시킨다. 이러한 나노튜브 직물의 패치를 전기기계적 스위치로서 또는 전자 상호 접속부로서 사용할 수 있다. 중간 구조체(600)가 제공된다. 구조체(600)는 기판(610) 위에 놓인 나노직물(620)을 포함한다. 기판(610)은 단일 물질로 제조된 단순한 기판일 수 있고; 이는 예컨대 비아, 플러그 또는 다른 소자 등을 포함하도록 몇몇 처리를 이미 거친 기판일 수 있다. 상기 개시되거나 인용된 임의의 방법을 이용하여 나노직물(620)을 성장시키거나 형성시킬 수 있다. 나노직물은 SWNT 또는 다층-벽 나노튜브일 수 있다. 레지스트 층(630)을 나노직물(620) 위에 도포하여 중간 구조체(640)를 형성한다. 이어, 인용된 참조문헌에 기재되어 있는 것들을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는 다양한 기법중 임의의 기법을 이용하여 레지스트(630)를 패턴화시킨다. 예를 들어, 나노직물 패치의 목적하는 패턴에 상응하도록 레지스트를 패턴화시켜, 레지스트가 목적하는 패치를 덮도록(또한 한정하도록) 할 수 있다. 레지스트의 선택된 부분(즉, 노출되는 부분)을 제거하여 중간 구조체(650)를 생성시킨다. 중간 구조체(650)는 노출된 나노직물 부분(670) 및 잔류하는 레지스트 부분(660)을 포함한다. 노출된 나노직물 부분(670)을 여러 방식으로, 예를 들어 반응성 이온 에칭 절차를 수행함으로써, 또는 기판을 산화시킴으로써, 플라즈마 회분화, 공기 산화 또는 목적하는 패치를 제외한 모든 나노튜브 직물을 제거하는 다른 반응 방법에 의해 제거하여, 중간 구조체(680)를 생성시킬 수 있다. 잔류하는 레지스트 부분(660)을 중간 구조체(680)로부터 제거해내어, 패턴화된 나노직물의 패치(695)를 포함하는 구조체(690)를 수득한다.
- [0182] 인용된 참조문헌에 설명되어 있는 바와 같이, 희생 물질의 한정된 영역 및 한정된 지지체 영역 위에 나노직물(620)을 형성 또는 성장시킬 수 있다. 희생 물질을 후속 제거하여 나노직물의 떠 있는 제품을 수득할 수 있다. 예를 들어, 나노직물의 리본을 뜨게 만드는 구성에 대해서 2001년 7월 25일자로 출원된 미국 특허원 제 09/915,093호(나노튜브 리본을 사용하는 전기기계적 메모리 어레이 및 이를 제조하는 방법) 참조.
- [0183] 도 7은 예컨대 떠 있는 패턴화된 나노직물을 제조하는데 사용되는 예시적인 구조체의 단면도이다. 이 방법에서는 전자 소자로서 사용될 수 있는 탄소 나노튜브 직물의 공중에 떠 있는 패치를 생성시킨다. 이러한 나노튜브 직물 패치를 전기기계적 스위치로서, 또는 작동기, 계전기, 센서, 특히 생체 센서 또는 화학적 센서로서 사용할 수 있다.
- [0184] 중간 구조체(700)를 제공한다. 구조체(700)는 기판(710)(이는 상기 개괄적으로 기재한 바와 같이 단일 물질로 제조될 수 있으며; 예컨대 비아, 플러그 또는 다른 소자 등을 포함하도록 이미 몇몇 과정을 거친 기판일 수 있음) 위에 놓인 희생 물질(720)의 한정된 영역을 포함한다. 나노직물(730)은 기판 표면 및 희생 물질(720)을 덮는다. 상기 개괄적으로 기재한 바와 같이 나노직물(730)을 형성 또는 성장시킬 수 있으며, 이는 다층 또는 단일 층일 수 있고, 단일-벽 또는 다층-벽 나노튜브를 가질 수 있다. 레지스트(740) 층을 나노직물(730) 위에 도포하

여 중간 구조체(745)를 생성시킨다. 이어 레지스트(740)를 패터닝시킨다(도시되지 않음). 레지스트의 선택된 부분(즉, 노출되는 부분)을 제거하여 중간 구조체(750)를 생성시킨다. 중간 구조체(750)는 노출된 나노직물 부분(770) 및 잔류하는 레지스트 부분(760)을 포함한다. 여러 방식으로, 예를 들어 반응성 이온 에칭 절차를 수행함으로써, 또는 기판을 산화시킴으로써, 플라스마 회분화, 공기 산화 또는 목적하는 패치를 제외한 모든 나노튜브 직물을 제거하는 다른 반응성 방법에 의해 노출된 나노직물 부분(770)을 제거하여, 중간 구조체(780)를 생성시킬 수 있다. 잔류하는 레지스트 부분(760)을 중간 구조체(780)로부터 제거하여, 한정된 희생 물질(720) 위에 놓인 패터닝된 나노직물 패치(795)를 포함하는 구조체(790)를 획득할 수 있다. 희생 층(720)을 선택적인 에칭에 의해 제거하여, 실질적으로 완전한 떠 있는 패터닝된 나노직물(795)을 남기고, 제거된 희생 층 자리에 공기 간격(798)을 남긴다. 본 발명자들은 잔류하는 레지스트 부분(760)의 제거와 희생 물질(720)의 제거를 같은 단계에서 적절한 방법으로 수행할 수 있을 것으로 생각한다.

[0185] 도 8A는 예를 들어 떠 있는 패터닝된 나노직물을 생성시키는데 사용되는 예시적인 구조체의 단면도이다. 이 방법은 나노직물이 편향될 때 나노직물이 전기 전도성 접촉될 수 있는 전극 위에 놓인 탄소 나노튜브 직물의 떠 있는 패치를 생성시킨다. 이러한 장치는 전자 소자로서, 예를 들어 전기기계적 스위치 등으로서 사용될 수 있다.

[0186] 중간 구조체(800)를 제공한다. 구조체(800)는 이미 한정된 전극(820)(예를 들어, 도핑된 반도체 또는 금속 같은 충분히 전도성인 물질로 제조됨) 및 그 위의 한정된 희생 물질(830)을 갖는 기판(810)(상기 기재된 것과 유사함)을 포함한다. 나노직물(840)은 기판 표면 및 희생 층(830)을 덮는다. 나노직물은 전술한 방법중임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 기재되고 인용된 참조문헌에 기재된 바와 유사하게, 나노직물(840)을 패터닝(예컨대, 석판 인쇄 패터닝)시킬 수 있으며, 나노직물의 한정된 부분을 제거하여 중간 구조체(850)를 형성할 수 있다. 패터닝된 나노직물 제품(860)은 한정된 희생 물질(830)을 덮고, 이는 다시 전극(820)을 덮는다. 선택적인 에칭에 의해 희생 물질(830)을 제거함으로써, 나머지 구조체를 실질적으로 완전하게 남겨, 구조체(870)를 획득할 수 있다. 구조체(870)는 전극(820)으로부터 분리된 떠 있는 나노직물 제품(860)을 포함한다. 나노직물 제품(860) 및/또는 전극에 전기적 자극을 가하여 나노직물 제품(860)이 전극(820) 쪽으로 또는 전극(820)으로부터 멀리 편향되도록 할 수 있다. 인용된 참조문헌에 기재되어 있는 바와 같이, 편향된 제품은 비휘발성 방식으로 편향된 상태를 유지한다.

[0187] 실시예 32:

[0188] 웨이퍼 기판, 위에 놓인 나노직물 및 Al_2O_3 의 희생 층 아래에 매립된 티탄 전극을 제공한다. 쉬플리(Shipley) 1805 광레지스트를 4000rpm에서 60초간 회전 코팅시킴으로써 웨이퍼 표면에 도포한다. 카스퍼 마스크 얼라이너(Kasper Mask Aligner)를 사용하여 광레지스트를 8초간 노출시킨다. 염기성 현상액을 사용하여 패터를 현상함으로써, 나노직물의 일부를 노출시키고 다른 부분을 광레지스트에 의해 보호되도록 둔다. 기판을 탈이온수 중에서 세정하고 115℃에서 건조시킨다. 25세제곱피트/분의 산소를 사용하여 280밀리토르의 압력 및 300와트의 전력에서 5분간 플라스마 회분화시킴으로써, 나노직물의 노출된 부분을 제거한다. 기판을 70℃에서 n-메틸피롤리딘온에 30분간 담가두어, 잔류하는 포토레지스트를 제거한다. 기판을 아이소프로판올 중에서 세정하고 건조시킨다. 고온의 인산을 가하여 Al_2O_3 를 제거함으로써, 전극 위에 떠 있는 패터닝된 나노직물을 남기는데, 이 나노직물은 편향될 때 전극과 전기적으로 접촉할 수 있다. 도 8B는 이 방법에 의해 제조된 패터닝된 나노직물의 FESEM 상을 나타낸다. 현미경 사진에서, 아무것도 코팅되지 않은 기판 영역은 어둡고, 나노직물 패치는 색상이 밝으며, 밝은 세로 줄무늬는 금속 전극이다. 길이 100 μm , 폭 3 μm 의 패터닝된 트레이스의 전형적인 비저항은 1~10M Ω 이다. 도 8C는 보다 큰 배율하에서 8B와 동일한 구조체의 FESEM 상을 나타낸다. 어두운 세로 줄무늬는 금속 전극 위에 놓인 희생 층이다. 도 8D는 희생 층이 제거된 동일한 구조체의 FESEM 상을 나타내며, 나노직물은 떠 있는 상태로 보이고 전극과 접촉하지 않고 있다.

[0189] 나노직물중 나노튜브의 유형의 조절된 조성

[0190] 다른 실시태양은 탄소 나노튜브 직물의 조절된 조성을 포함한다. 구체적으로, 이 방법을 이용하여 나노직물중 금속 나노튜브 및 반도체 나노튜브의 상대적인 양을 조절할 수 있다. 이러한 방식으로, 나노직물은 반도체 나노튜브에 비해 보다 높거나 낮은 비율의 금속 나노튜브를 갖도록 제조될 수 있다. 상응하게, 나노직물의 다른 특성(예컨대, 저항)도 변화된다. 직접 성장, 바람직하지 못한 부류의 제거 또는 정제된 나노튜브의 도포에 의해 조절할 수 있다.

[0191] 조절된 직접 성장과 관련하여, 예컨대 반도체 나노튜브를 선택적으로 성장시키는 방법이 공지되어 있다. (킴

등, 매우 길고 반도체 비율이 높은 단일-벽 탄소 나노튜브를 합성하는 방법, Vol. 2 Nanoletters 703 (2002) 참조.) 본 발명자들은 반도체 나노튜브 또는 금속 나노튜브 직물의 선택적인 성장에 뒤이은 에칭에 의해, 전기기계적 장치를 제조하는데 유용한 나노튜브 리본 또는 트레이스를 생성시키는 계획안을 계획한다.

- [0192] 바람직하지 못한 부류의 제거와 관련하여, 예를 들어 MWNT 및 SWNT 로프를 처리하여 이를 목적하는 금속 나노튜브 또는 반도체 나노튜브로 전환시키는 방법이 공지되어 있다. (콜린스(Collins) 등, 방전을 이용한 탄소 나노튜브 및 나노튜브 회로의 설계, Vol. 292 Science 706 (2001) 참조.)
- [0193] 정제된 나노튜브의 도포와 관련하여, 주로 금속 나노튜브 또는 반도체 나노튜브를 함유하는 적절한 벌크 나노튜브 제제를 사용하여 나노튜브 직물을 기관에 도포한다. 나노튜브 모용액을 기관 상으로 회전 코팅시키거나, 기관을 나노튜브 모용액에 침지시키거나, 나노튜브 모용액을 표면 상으로 분무함으로써, 또는 다른 방법을 통해서 도포할 수 있다. 단일-벽 나노튜브, 다중-벽 나노튜브 또는 이러한 나노튜브의 혼합물을 도포한 후 패터닝 및 에칭에 의해, 전자 장치를 제조하기에 충분한 길이 및 폭을 갖는 직물 또는 트레이스를 생성시키고자 계획할 수 있다.
- [0194] 예로서, 도 1B.2는 도 1B.1과 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 1B.2의 방법은 도 1B.1에서 보여지는 나노튜브의 임의적인 어닐링 단계를 없애고, 이를 나노튜브의 선택적인 제거(예컨대, 반도체 나노튜브 또는 금속 나노튜브의 제거)로 대체한다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다.
- [0195] 도 3G 및 도 3H는 도 3B 및 도 3C와 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 3G의 방법은 나노튜브의 선택적인 제거(345)(예컨대, 반도체 나노튜브 또는 금속 나노튜브의 제거)를 부가하고; 유사하게, 도 3H의 방법은 나노튜브의 선택적인 제거(380)를 부가한다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다.
- [0196] 도 4C는 도 4B와 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하여 기재하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 4C의 방법은 나노튜브의 선택적인 제거(450)(예를 들어, 반도체 나노튜브 또는 금속 나노튜브의 제거)를 부가한다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다.
- [0197] 도 4D는 도 4B와 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 4D의 방법은 도 4B의 CVD 단계(440)를 나노튜브의 선택적인 제거(440')로 대체하는데, 이 때 성장 단계는 한 유형의 나노튜브의 다른 것에 대한 상대적인 농도에 영향을 끼친다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다.
- [0198] 상기 실시태양중 일부에서는, 나노튜브의 도포가 반복될 수 있다. 따라서, 예를 들어 나노직물을 생성시킨 후 처리하여 반도체 나노튜브를 제거한 다음, 나노튜브를 다시 도포할 수 있다. 반복되는 도포 및 제거에 의해, 생성되는 나노직물중의 금속 나노튜브 또는 반도체 나노튜브의 상대적인 양이 증가하게 된다.
- [0199] 도 5I는 도 5B와 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 5I의 방법은 도 5B의 임의적인 어닐링 단계(540)를 없애고 나노튜브의 선택적인 제거(550)(예를 들어, 반도체 나노튜브 또는 금속 나노튜브의 제거)를 부가한다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다. 이 공정 단계(550)를 반복하여 더욱 조밀한 나노직물을 생성시킬 수 있다.
- [0200] 도 5J는 도 5B와 유사하고, 그에 대한 설명은 반복하지 않는다. 중요한 부분에서, 도 5J의 방법은 도 5B의 임의적인 어닐링 단계(540)를 없애고, 분산 단계(530)를 새로운 분산 단계(530')(여기에서는, 분산되는 나노튜브가 조절된 조성, 예컨대 선택된 양의 금속 나노튜브를 가짐)로 대체한다. 이렇게 함으로써, 나노직물의 조성을 조절할 수 있다. 이 공정 단계(530')를 반복하여 더욱 조밀한 나노직물을 생성시킬 수 있다.
- [0201] 다른 실시태양
- [0202] 리본의 목적하는 특성이 금속/축매를 함유하지 않을 것을 포함하는 경우에는, 기관 표면에 침착되거나 회전 코팅된 SWNT에 잔류하는 축매를 세정/세척 단계에 의해 제거할 수 있다. 나노튜브 성장 동안 입자를 전형적으로 탈활성화시키는 외부 탄소 셸의 제거를 야기하는 적절한 용매 또는 산에서 연속적으로 처리함으로써 이를 수행할 수 있다. 단순히 온화한 용매 세척만으로 다른 미처리 나노입자를 제거할 수 있다.
- [0203] 이러한 나노직물의 제조 및 이로부터 제조된 제품의 패터닝 방법중 몇몇은 특정한 환경, 예를 들어 회로 제조 환경에 도움이 된다. 다른 방법은, 최소 배선펙이 나노미터 범위(<200nm)인 경우에도, 목적하는 특징(예컨대, 다수의 전자 장치에서 발견되는 소수성 표면으로의 접착능)을 갖는 나노직물 및 그로부터 제조된 제품을 제공한

다.

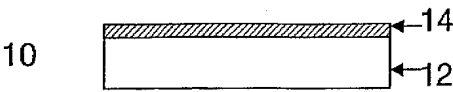
- [0204] 본 발명자들은 전형적으로 단일-벽 나노튜브의 단일 층 직물을 요구하지만, 특정 용도의 경우 전류 밀도, 중복 또는 다른 기계적 또는 전기적 특징을 증가시키기 위하여 다층 직물을 갖는 것이 바람직할 수도 있다. 또한, 몇몇 용도에서는 MWNT를 포함하는 단일 층 직물 또는 다층 직물, 또는 단일-벽 나노튜브와 다중-벽 나노튜브의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 방법들은, 촉매 유형, 촉매 분포, 표면 유도화, 온도, 공급원료 기체 유형, 공급원료 기체 압력 및 부피, 반응시간 및 다른 조건을 조절함으로써, 본질상 적어도 단일 층이지만 측정가능한 전기적 특징을 갖도록 목적하는 만큼 더 두꺼울 수 있는 단일-벽 직물, 다중-벽 직물 또는 혼합된 단일-벽 나노튜브와 다중-벽 나노튜브 직물을 성장시킬 수 있음을 보여준다.
- [0205] 미리 성장시킨 나노튜브를 사용하여 직물을 제조하는 경우에는, 적절한 용매중의 나노튜브 용액을 제조한 다음 유도화되거나 유도화되지 않은 표면에 분포시킴으로써, 직물의 다공성 및 밀도를 세심하게 조절할 수 있고, 단일-벽, 다중-벽 또는 혼합된 단일-벽과 다중-벽 직물(이는 본질상 적어도 단일 층이지만, 측정가능한 전기적 특징을 갖도록 목적하는 만큼 보다 더 두꺼울 수 있음)을 용이하게 제조할 수 있다.
- [0206] 본 발명의 영역은 상기 실시태양으로 국한되지 않고, 오히려 첨부된 청구의 범위에 의해 한정되고, 이들 청구의 범위는 기재된 내용의 변경 및 개선을 포괄하는 것으로 생각된다.

도면의 간단한 설명

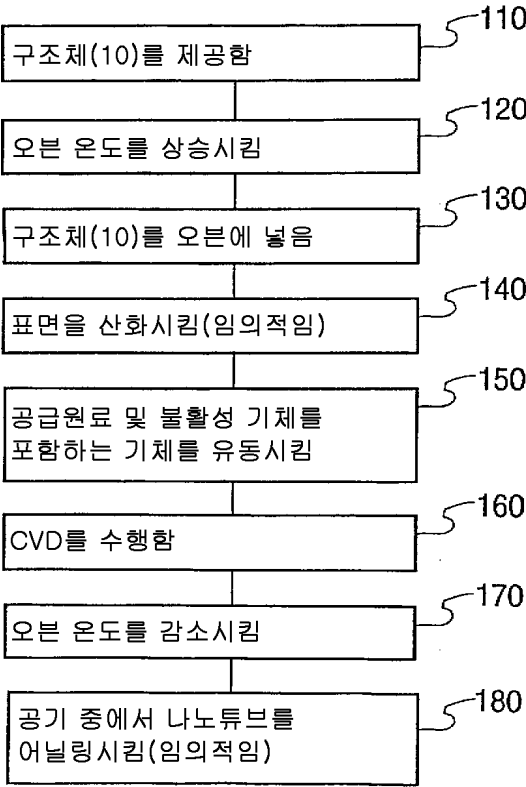
- [0046] 도 1A는 나노직물을 성장시키는 예시적인 방법에 사용될 수 있는, 금속 촉매의 박층을 갖는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 구조체를 도시한다.
- [0047] 도 1B.1 및 도 1B.2는 도 1A의 구조체를 사용하여 CVD에 의해 나노튜브 직물을 성장시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0048] 도 1C~도 1Z는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 방법으로 성장된 나노직물의 현미경 사진이다.
- [0049] 도 2는 본 발명의 특정 실시태양을 실행하는데 사용되는 예시적인 구조체의 단면도이다.
- [0050] 도 3A는 나노직물을 성장시키는 예시적인 방법에 사용될 수 있는, 나노입자가 분포되어 있는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 구조체를 도시한다.
- [0051] 도 3B 및 도 3C는 도 3A의 구조체를 사용하여 CVD에 의해 나노튜브 직물을 성장시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0052] 도 3D~도 3F는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 방법으로 성장된 나노직물의 현미경 사진이다.
- [0053] 도 3G 및 도 3H는 도 3A의 구조체를 사용하여 CVD에 의해 나노튜브를 성장시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0054] 도 4A는 나노직물을 성장시키는 예시적인 방법에 사용될 수 있는, 금속 촉매의 박층을 갖고 나노입자가 분포되어 있는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 구조체를 도시한다.
- [0055] 도 4B~도 4D는 도 4A의 구조체를 사용하여 CVD에 의해 나노튜브 직물을 성장시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0056] 도 5A는 기관 상에 나노직물이 형성된, 본 발명의 특정 실시태양에 따른 구조체를 도시한다.
- [0057] 도 5B는 현탁액중의 미리 형성된 나노튜브를 회전 코팅시킴으로써 나노튜브 직물을 형성시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0058] 도 5C~도 5H는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 방법으로 형성된 나노직물의 현미경 사진이다.
- [0059] 도 5I 및 도 5J는 현탁액중 미리 형성된 나노튜브를 회전 코팅시킴으로써 나노튜브 직물을 형성시키는 예시적인 방법을 도시한다.
- [0060] 도 6은 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 구조체의 단면도이다.
- [0061] 도 7은 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 구조체의 단면도이다.
- [0062] 도 8A는 본 발명의 특정 실시태양에 따른 예시적인 구조체의 단면도이다.
- [0063] 도 8B~도 8D는 본 발명의 특정 실시태양에 따라 패터닝된 나노직물의 현미경 사진이다.

도면

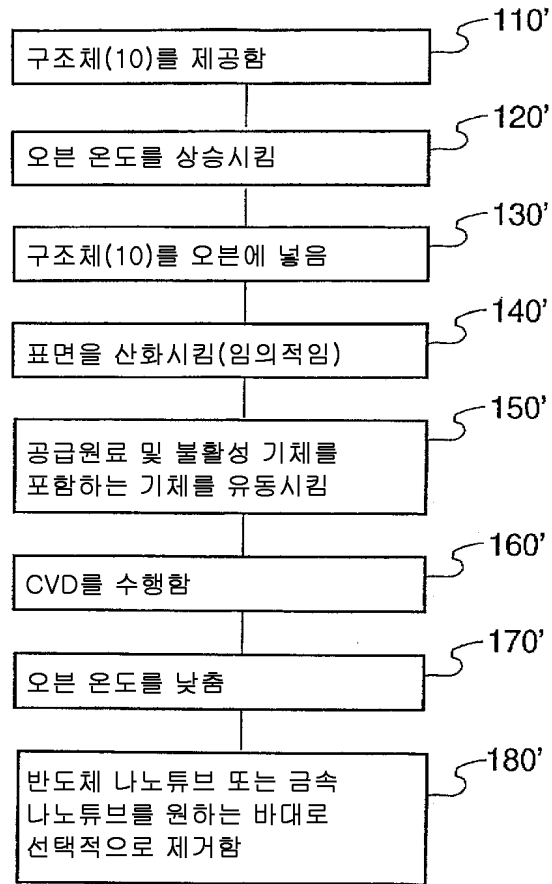
도면1a



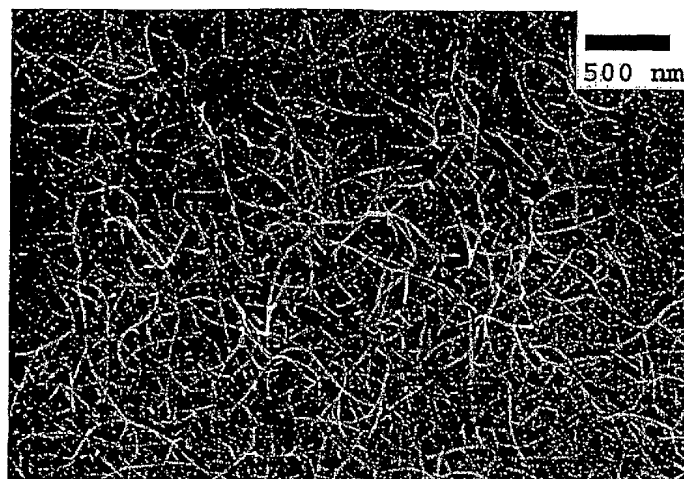
도면1b.1



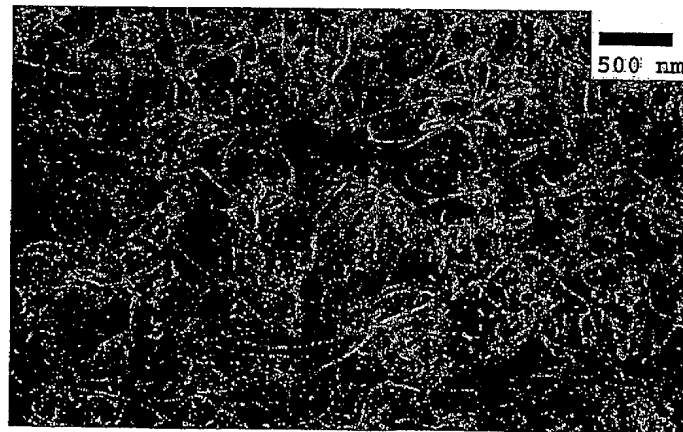
도면1b.2



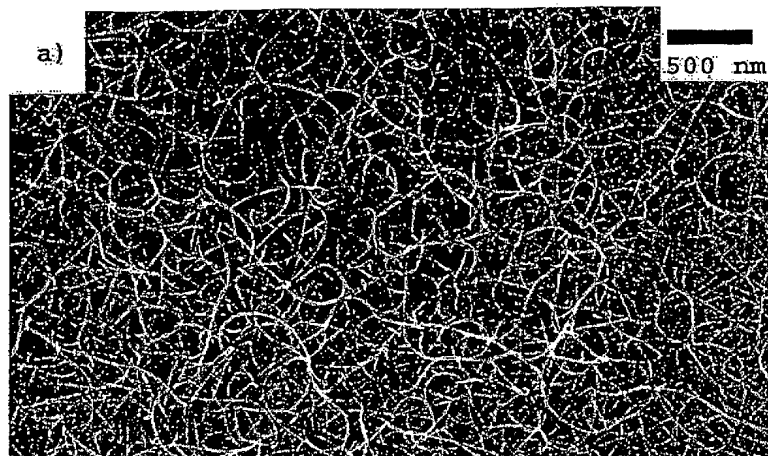
도면1c



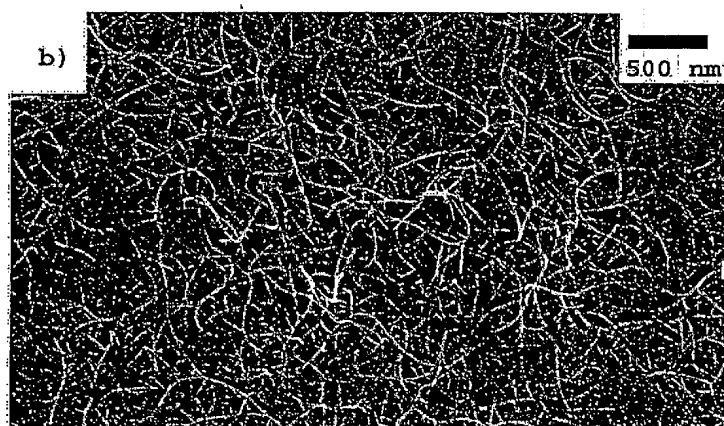
도면1d



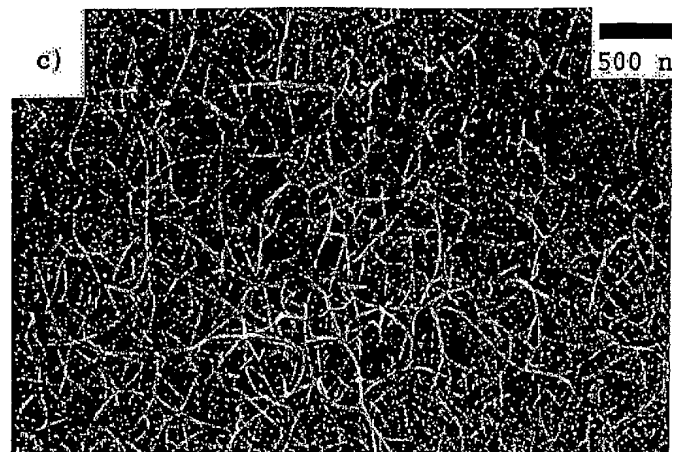
도면1e



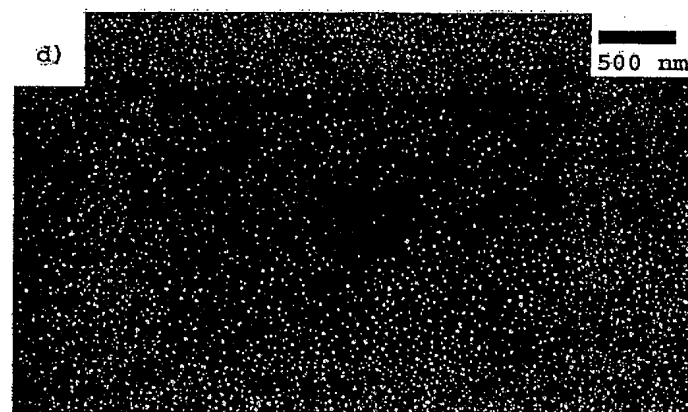
도면1f



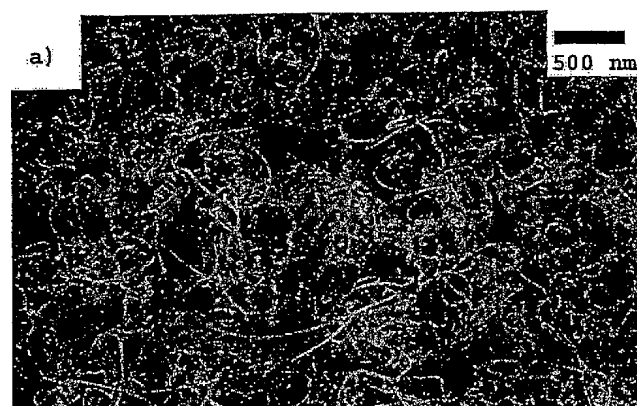
도면1g



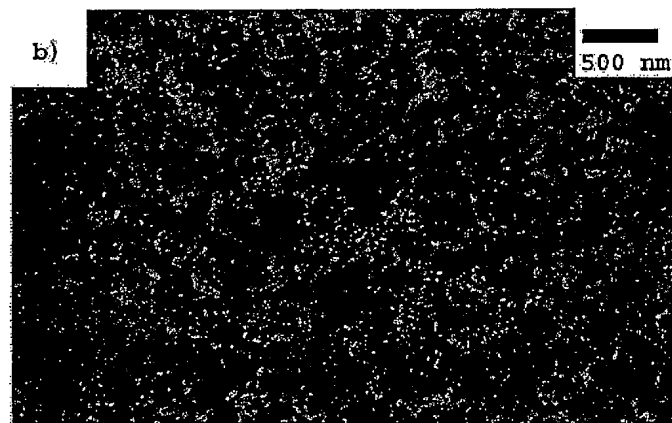
도면1h



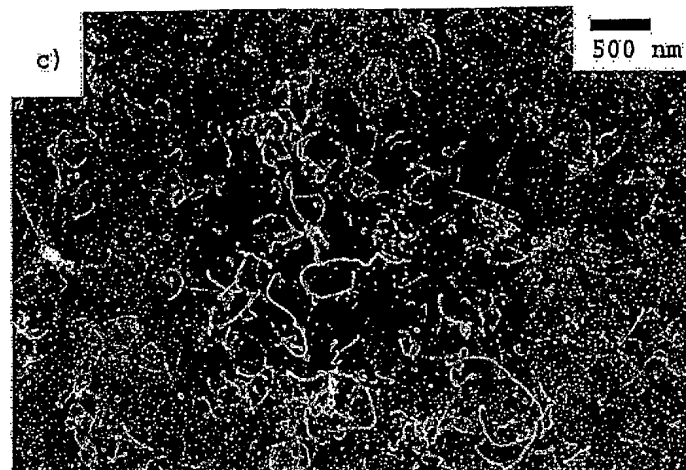
도면1i



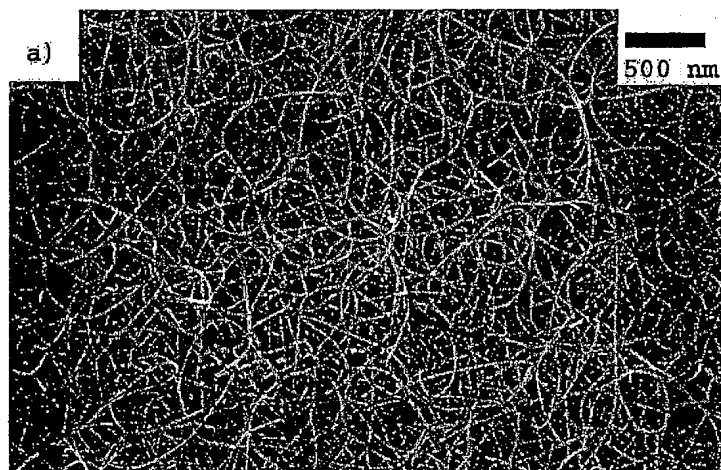
도면1j



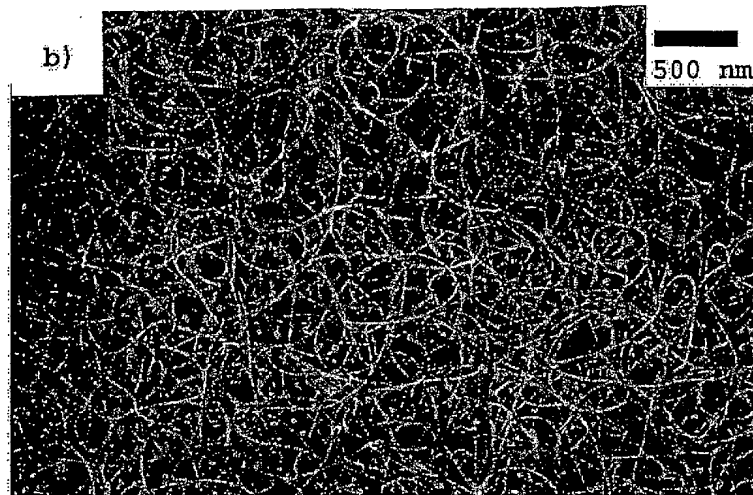
도면1k



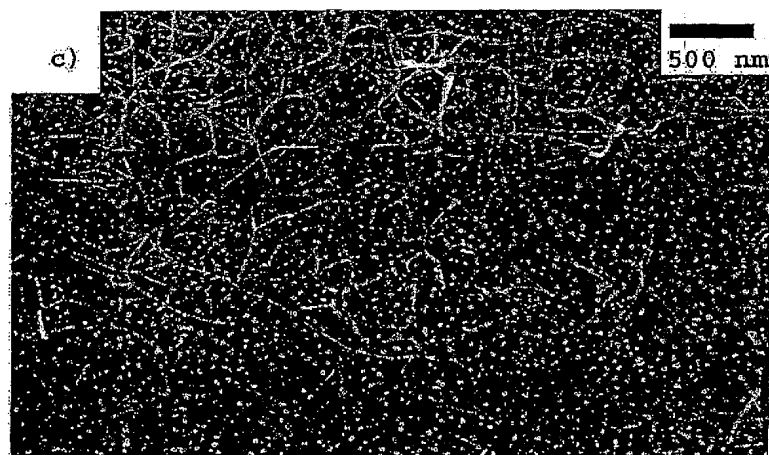
도면1l



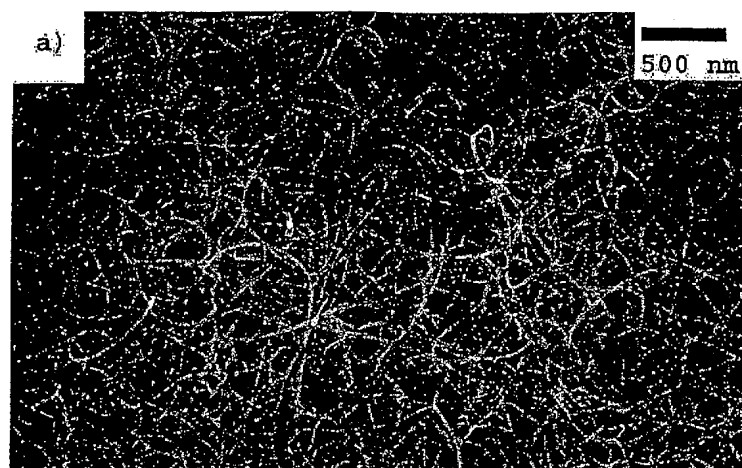
도면1m



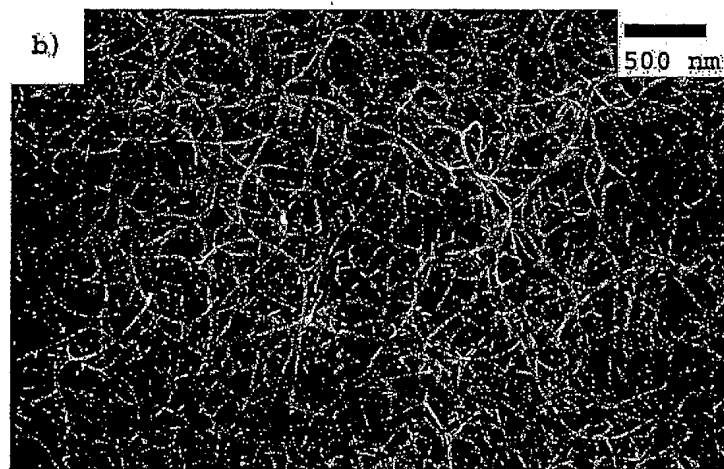
도면1n



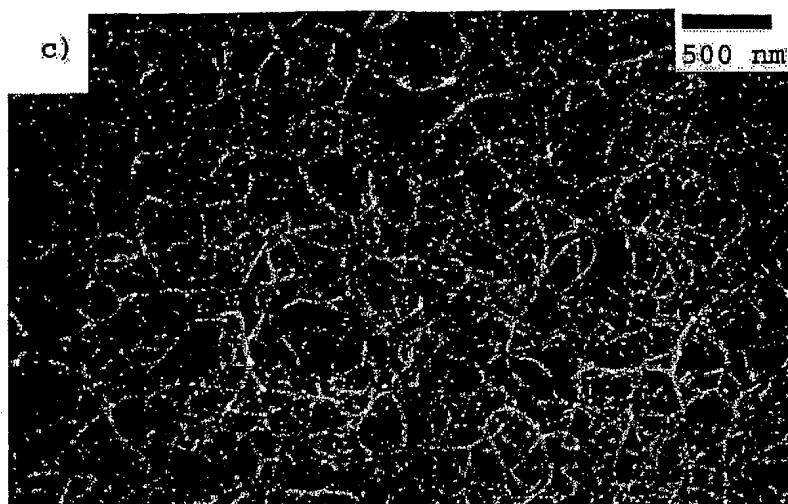
도면1o



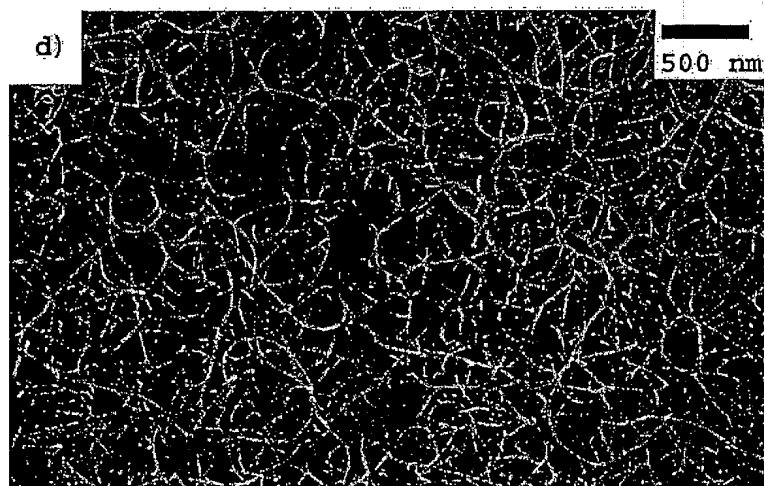
도면1p



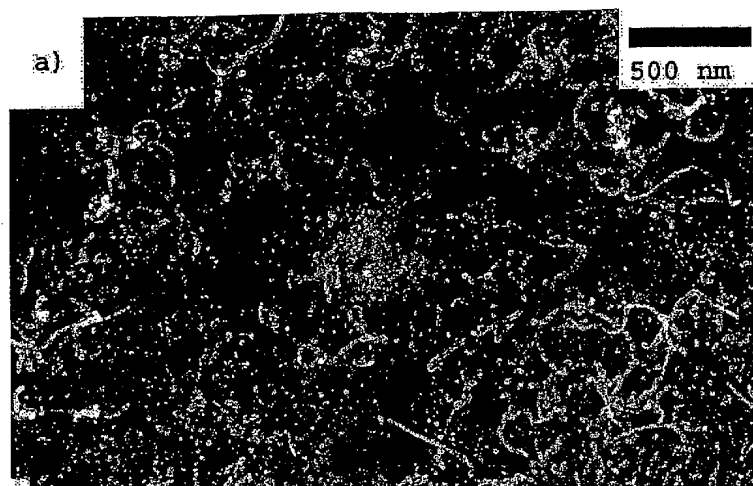
도면1q



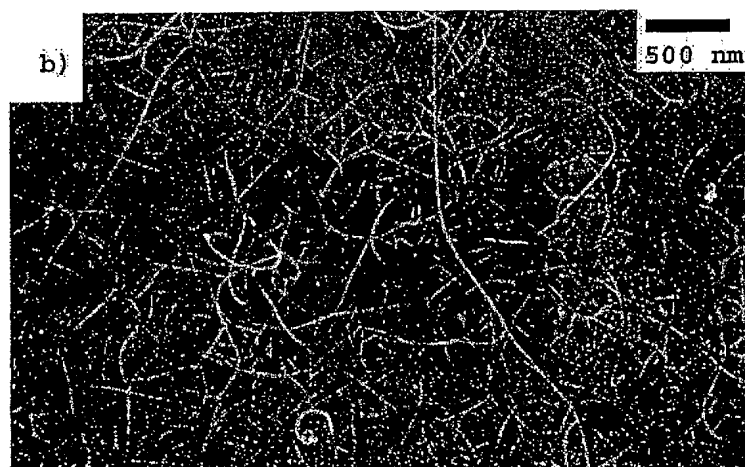
도면1r



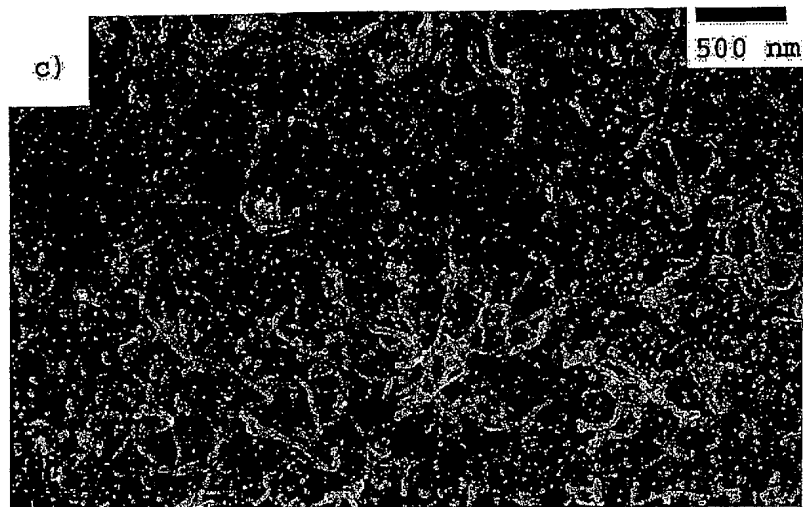
도면1s



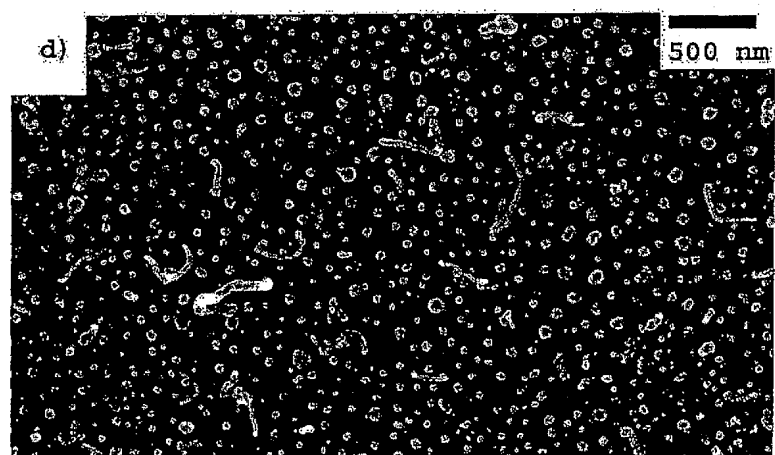
도면1t



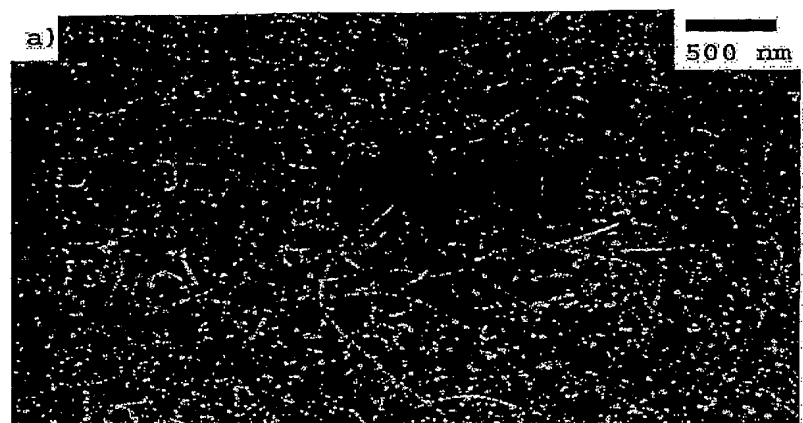
도면1u



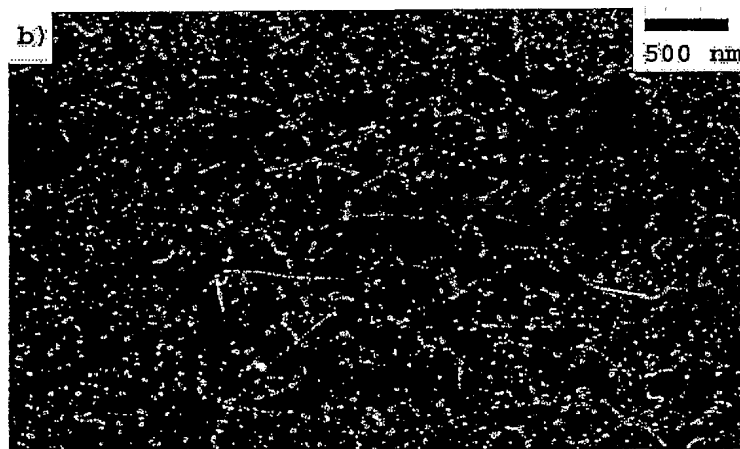
도면1v



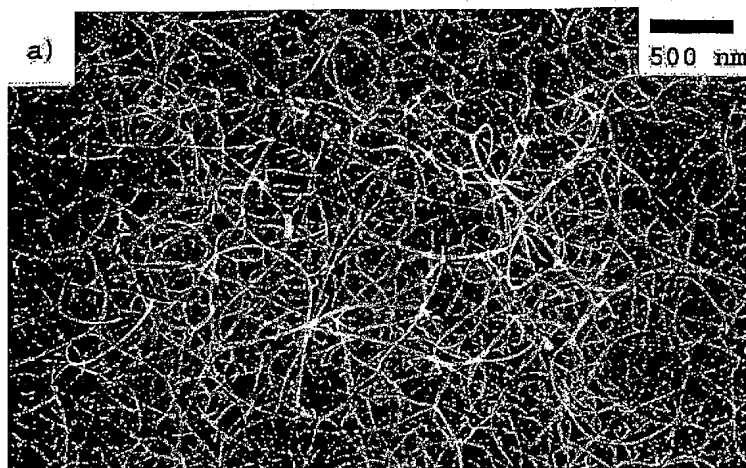
도면1w



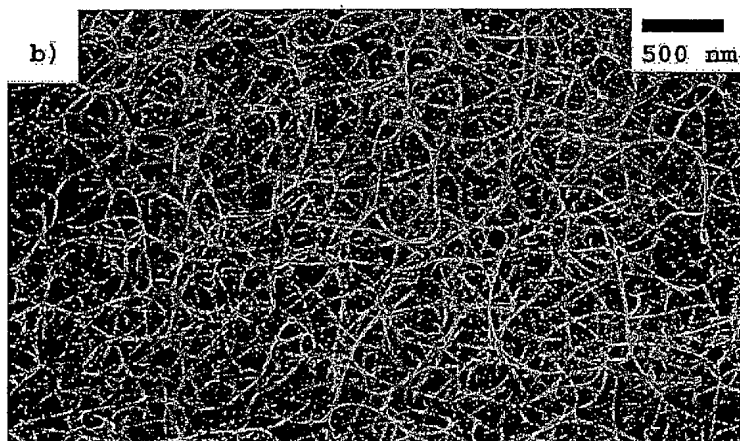
도면1x



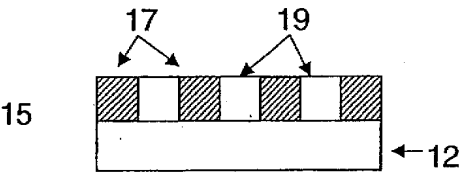
도면1y



도면1z



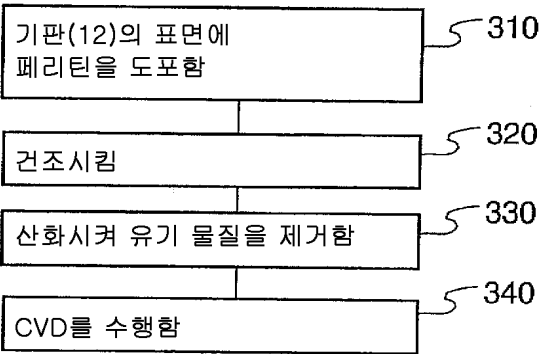
도면2



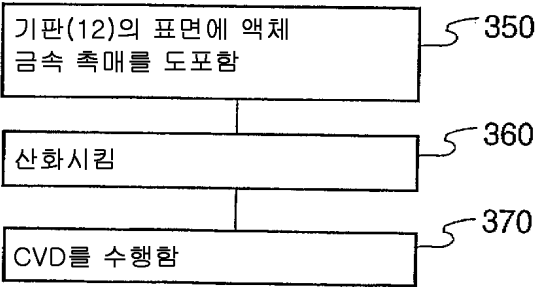
도면3a



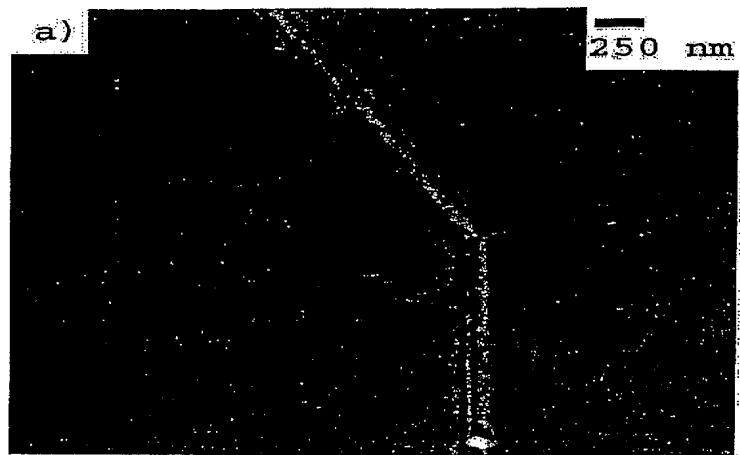
도면3b



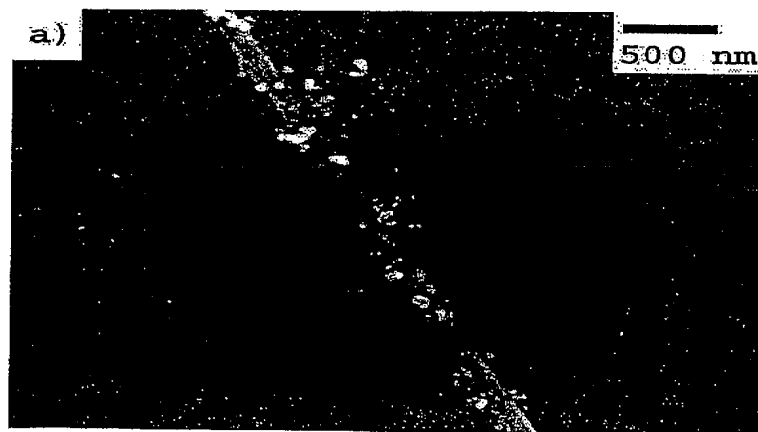
도면3c



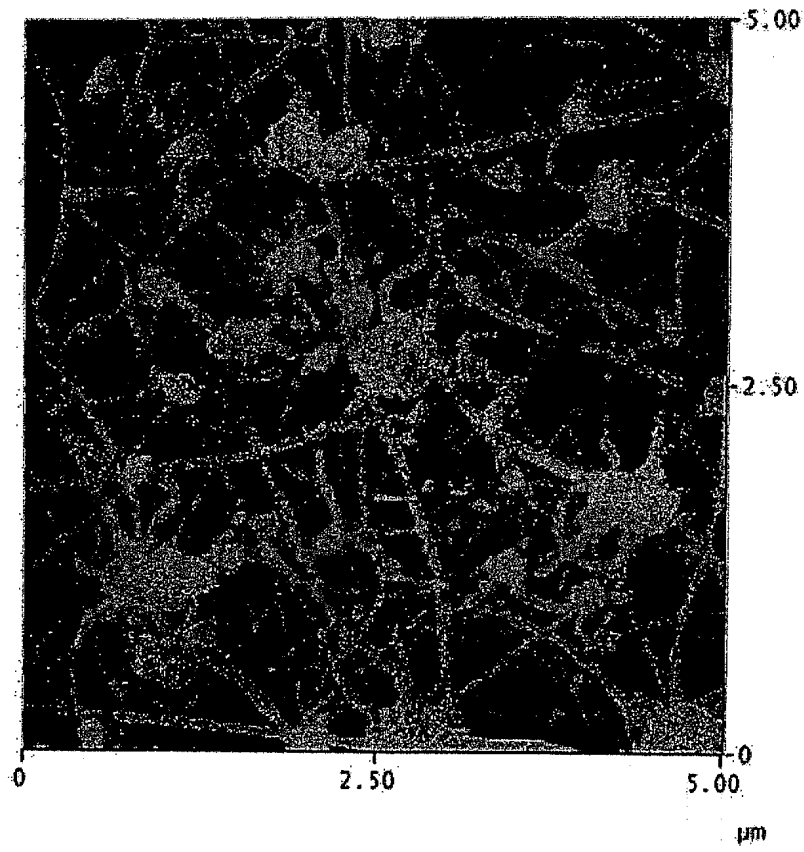
도면3d



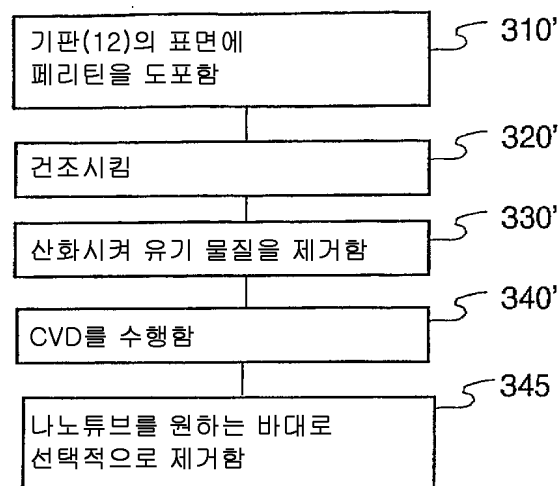
도면3e



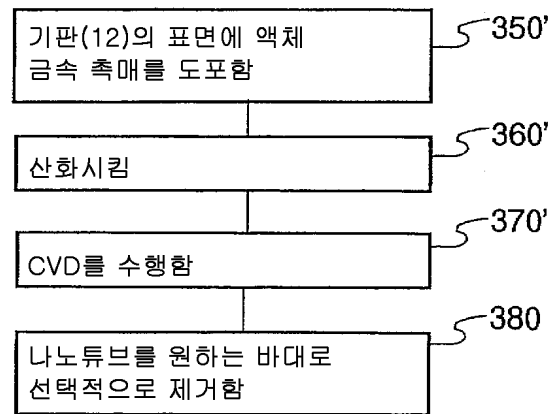
도면3f



도면3g



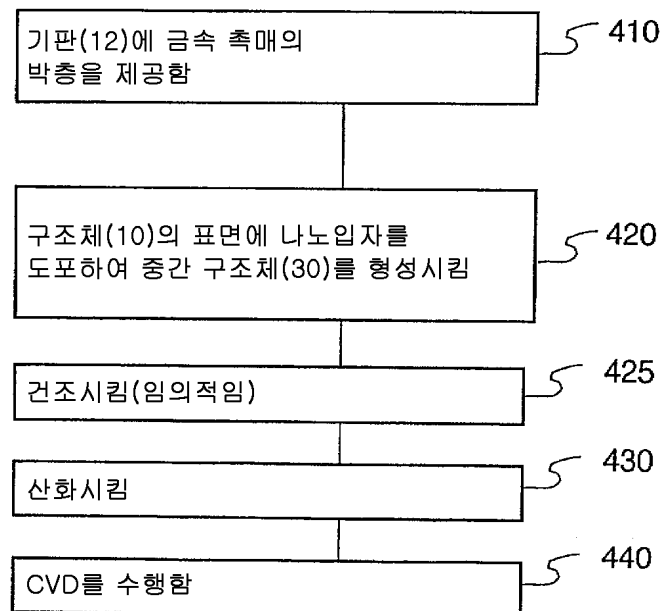
도면3h



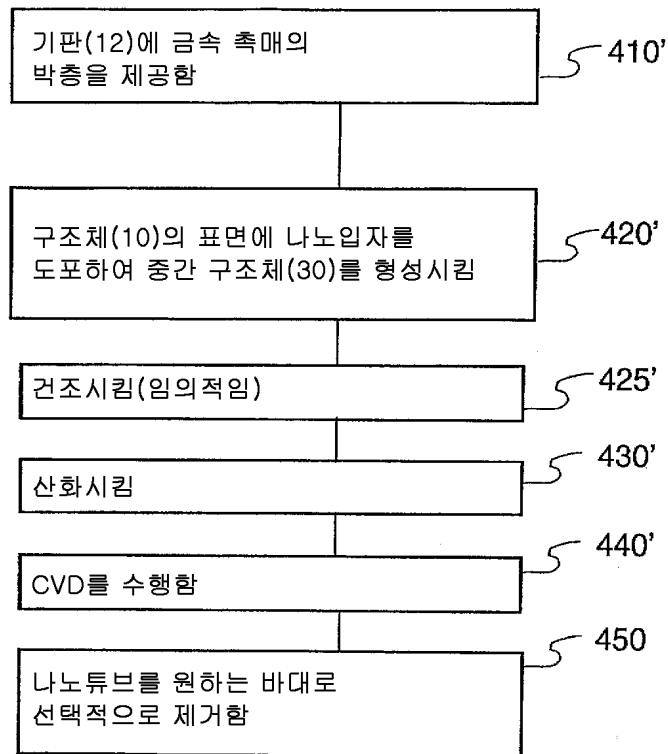
도면4a



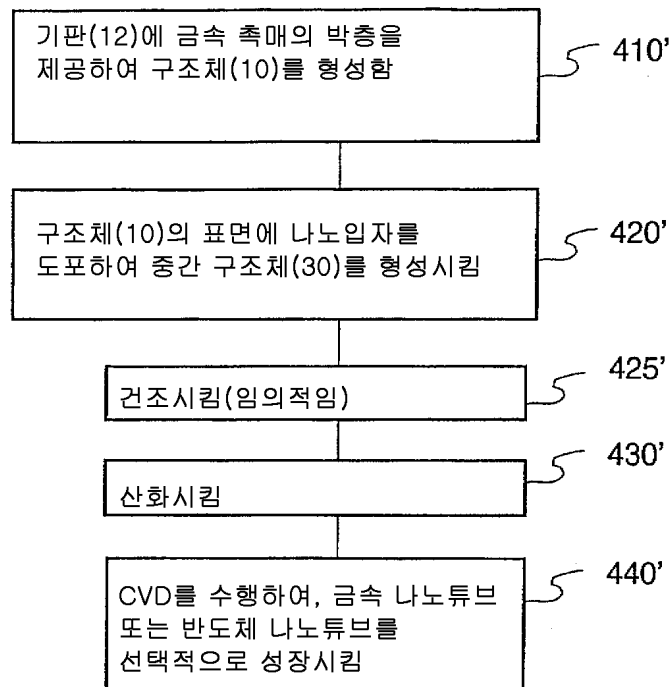
도면4b



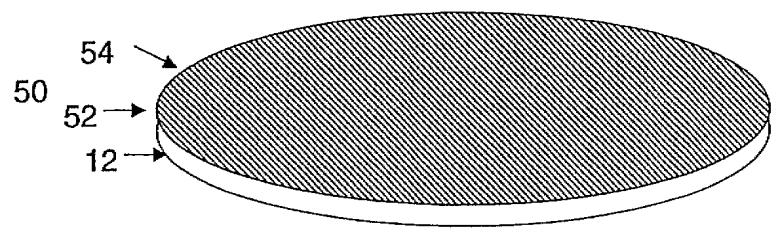
도면4c



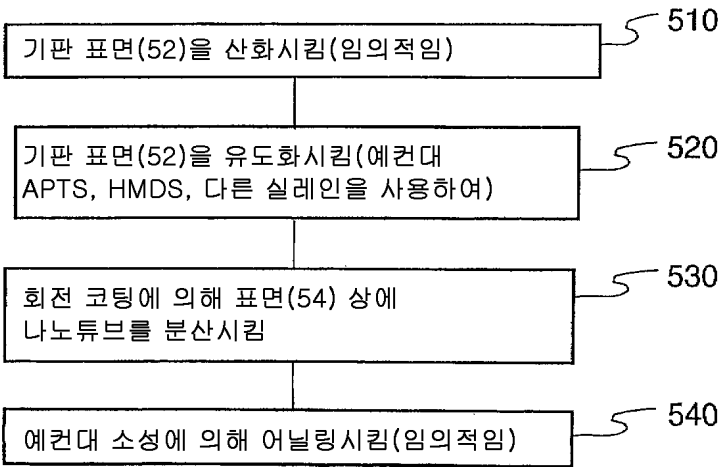
도면4d



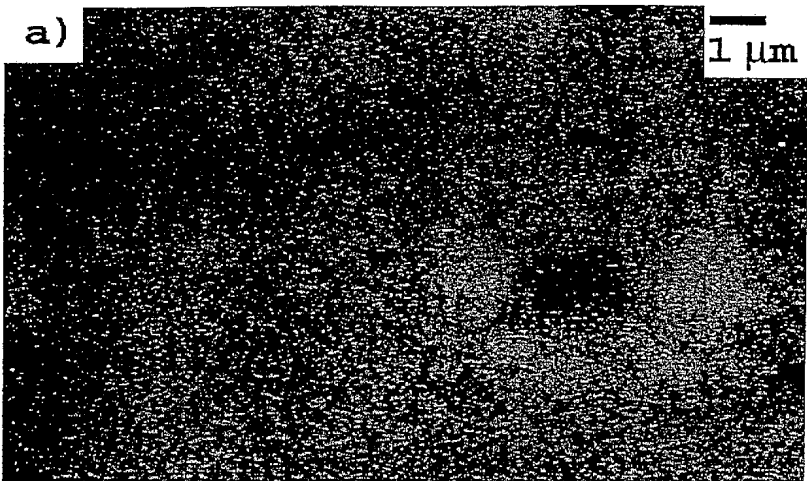
도면5a



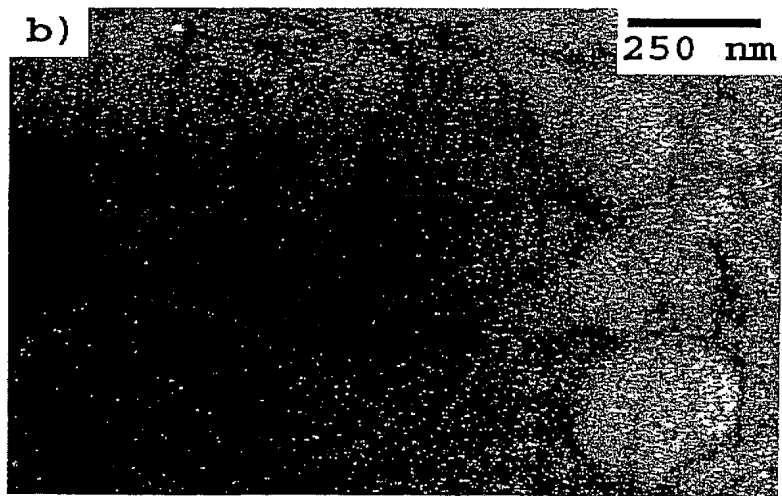
도면5b



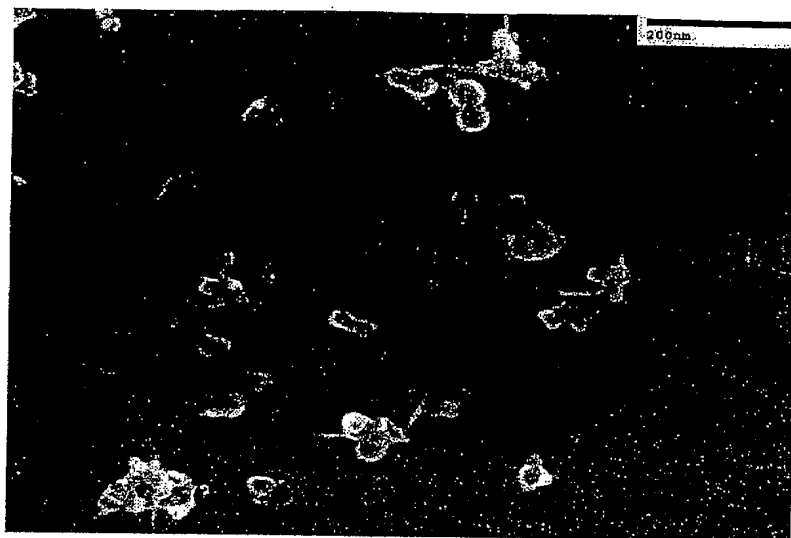
도면5c



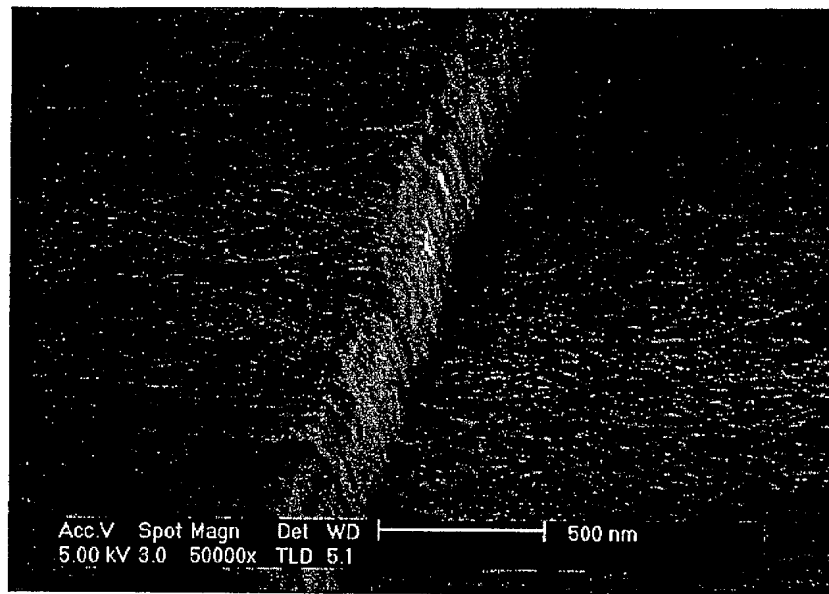
도면5d



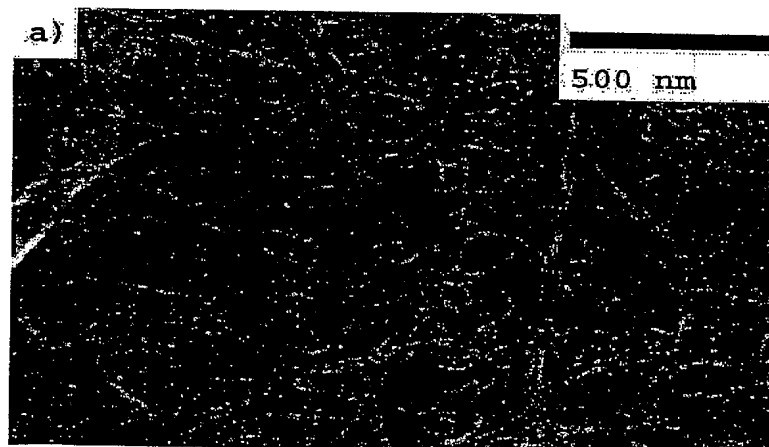
도면5e



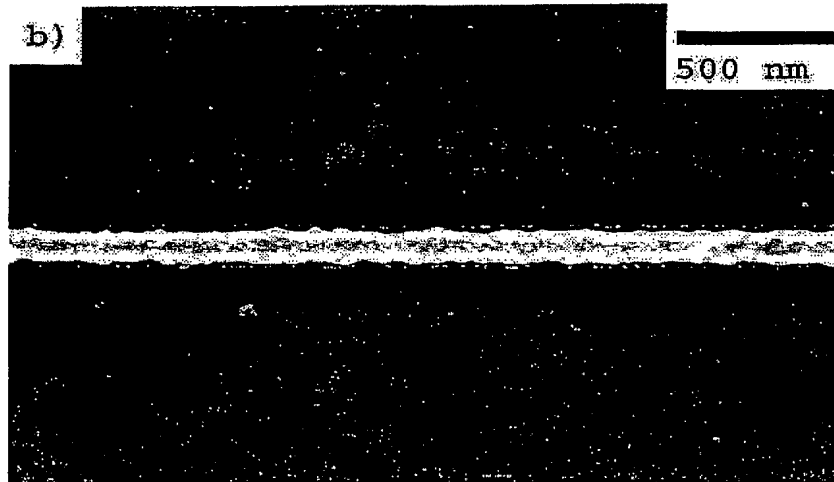
도면5f



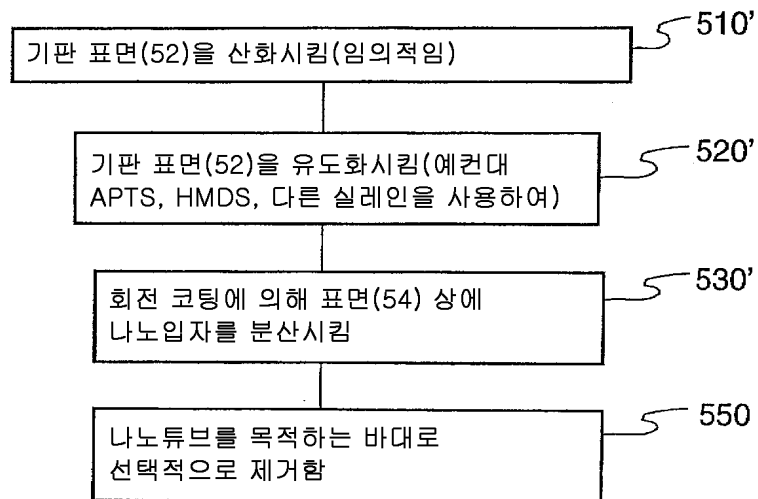
도면5g



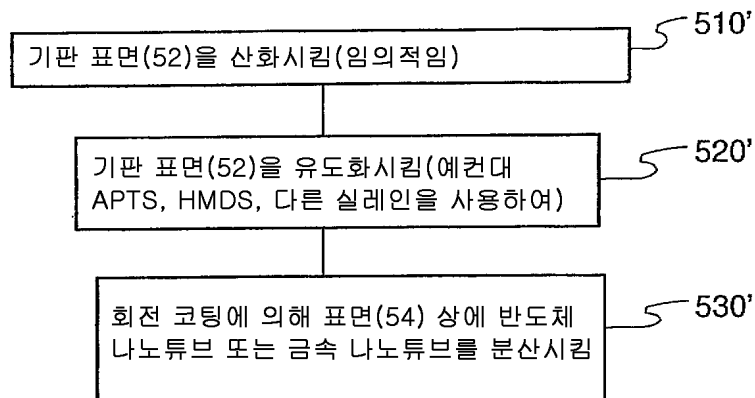
도면5h



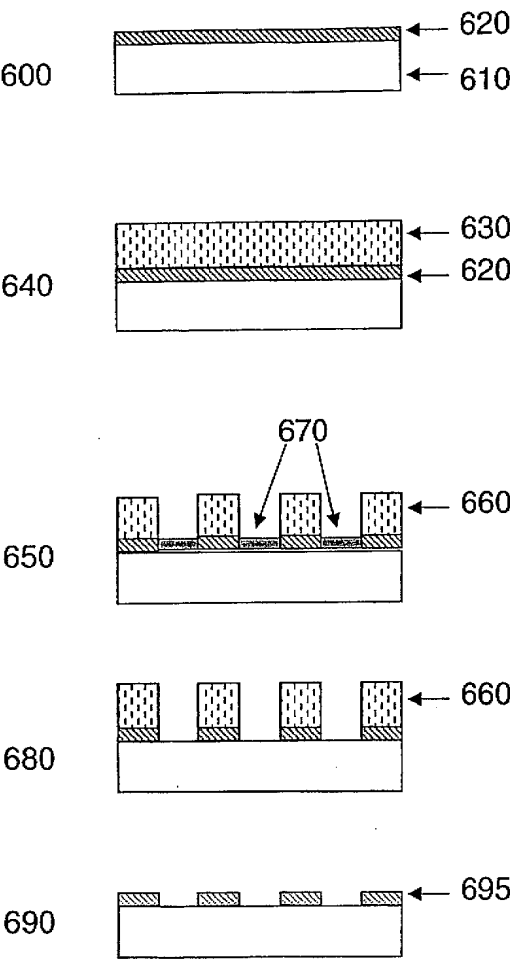
도면5i



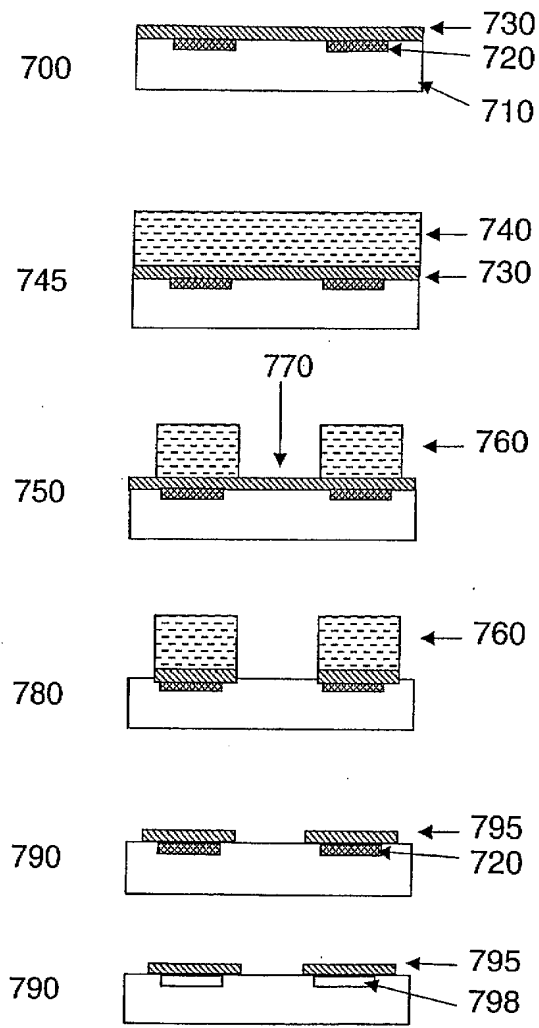
도면5j



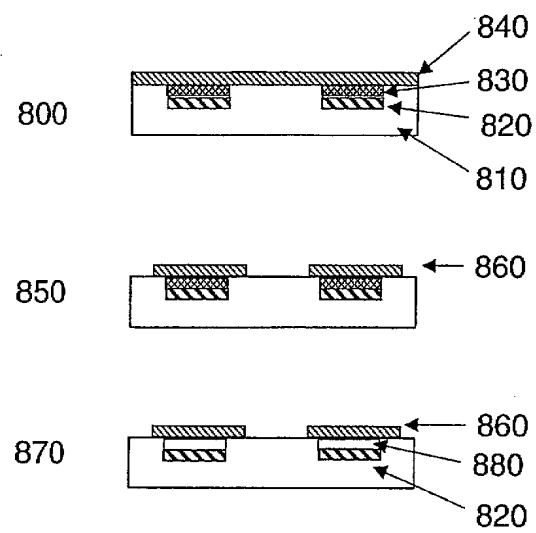
도면6



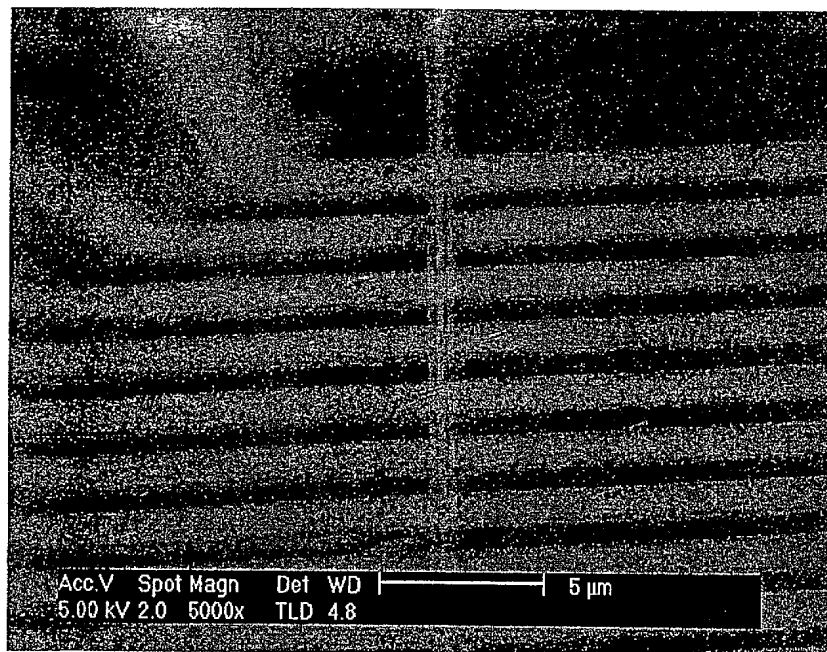
도면7



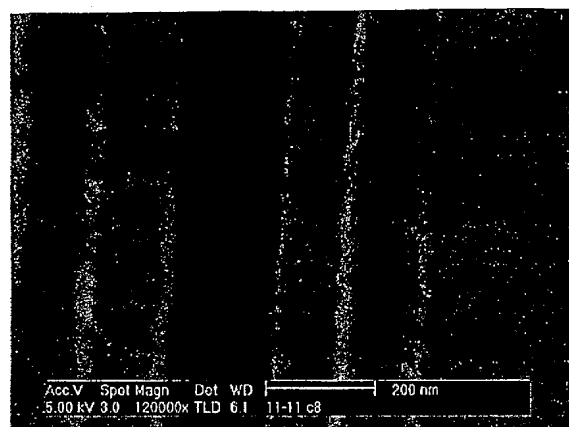
도면8a



도면8b



도면8c



도면8d

