

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
B82B 3/00  
C30B 23/00

(11) 공개번호 10-2005-0085074  
(43) 공개일자 2005년08월29일

(21) 출원번호 10-2005-7009132  
(22) 출원일자 2005년05월20일  
    번역문 제출일자 2005년05월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/037352  
    국제출원일자 2003년11월21일

(87) 국제공개번호 WO 2004/048257  
    국제공개일자 2004년06월10일

(30) 우선권주장 10/302,206 2002년11월22일 미국(US)

(71) 출원인 씨드립 디스플레이 코포레이션  
미국 95119 캘리포니아주 산 호세 산타 테레사 보울러바드 6910

(72) 발명자 강, 성, 구  
미국 95120 캘리포니아주 산 호세 켈레즈 코트 6259  
배, 크레이그  
미국 95138 캘리포니아주 산 호세 로들링 드라이브 6937

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

## (54) 탄소 나노튜브의 형성 방법

### 요약

플라스마 화학 침착법을 이용하여 탄소 나노튜브를 기판의 표면에 형성한다. 나노튜브가 성장한 후, 새로 형성된 나노튜브 구조에 대해 정제 단계를 수행한다. 정제는 성장된 나노튜브의 벽으로부터 흑연 및 다른 탄소 입자를 제거하고 나노튜브 층의 두께를 조절한다. 정제는 동일한 기판 온도에서 플라스마를 이용하여 수행한다. 정제를 위해, 플라스마 화학 침착을 위한 원료 기체에 첨가제로서 첨가된 수소-함유 기체를 플라스마 원료 기체로서 사용한다. 정제 플라스마를 위한 원료 기체가 화학 플라스마 침착을 위한 원료 기체에 첨가제로서 첨가되므로, 성장된 탄소 나노튜브는 플라스마 공정 챔버 내에서 지속되는 연속적인 플라스마와 반응함으로써 정제된다. 이것은 플라스마 공정 챔버를 퍼징하고 비울 필요가 없게 할 뿐 아니라 정제 플라스마 원료 기체의 압력을 안정화시킬 필요가 없게 한다. 따라서, 플라스마 공정 챔버에서 플라스마를 끄지 않고 성장 및 정제를 수행할 수 있다.

### 색인어

탄소 나노튜브, 수소-함유 기체, 화학 플라스마 침착

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 탄소 나노튜브의 형성 방법, 더 구체적으로는 정제 공정을 이용하여 흑연 및 탄소 입자를 제거한 정제된 탄소 나노튜브의 형성에 관한 것이다.

## 배경기술

탄소는 다이아몬드, 흑연, 풀러렌(fullerene) 및 탄소 나노튜브를 포함한 4 가지의 결정체 상태를 갖는다. 탄소 나노튜브는 여러가지 주목할만한 전기적 및 기계적 특성을 나타내므로, 최신 전자 장치, 예컨대 음극선관(CRT) 용으로 매우 바람직하다.

탄소 나노튜브는 처음에는 2 개의 흑연 막대 간의 전기 아크 방전에 의해 생성되었다. 그러나 이 나노튜브 형성 기술은 비효율적이고 복잡한 후처리 또는 정제 절차를 요한다.

탄소 나노튜브는 또한 예컨대 그 전문이 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제6,331,209B1호에 기재된 플라스마 화학 증착을 이용하여 기판 상에 성장시킬 수도 있다. 구체적으로, 본 명세서에서 나노튜브를 얻기 위한 통상의 방법으로 언급될 상기 방법에 따르면, 높은 플라스마 밀도에서 플라스마 화학 증착법을 이용하여 기판 상에 탄소 나노튜브를 성장시킨다. 통상의 탄소 나노튜브 형성 기술은 플라스마 침착에 의해 탄소 나노튜브 층을 기판 상에 소정의 두께를 갖도록 성장시키고; 플라스마 에칭에 의해 탄소 나노튜브 층을 정제하고; 탄소 나노튜브 층의 성장 및 정제를 반복하는 것을 포함한다. 정제를 위해서는 할로젠-함유 기체, 예컨대 사불화탄소 기체, 불소 또는 산소 함유 기체를 원료 기체로서 사용한다.

탄소 나노튜브를 성장시키는 통상의 방법에 따르면 각각의 나노튜브 성장 단계 후 및 나노튜브 정제 단계 전에, 공정 챔버 중의 플라스마를 끄고 공정 챔버를 퍼징하고 비워야 한다는 점에 주목해야 한다. 이어서, 정제 기체의 압력을 안정화시킬 필요가 있고, 플라스마를 다시 켜야 할 필요가 있다. 전술한 다수의 단계는 나노튜브가 성장한 후 및 정제되기 전에 완료될 필요가 있으므로 통상의 탄소 나노튜브 형성 방법은 비용 및 시간이 너무 많이 들었다.

따라서 보다 적은 수의 공정 단계를 이용하는 탄소 나노튜브 형성 기술이 필요하다.

## 발명의 요약

본 발명은 통상의 탄소 나노튜브 형성 기술과 관련된 상기 및 다른 문제들 중 하나 이상을 실질적으로 제거하는 방법 및 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 예시적인 실시양태들과 일치하게, 탄소 나노튜브의 형성 방법들이 제공된다.

본 발명의 사상에 따르면 복수의 탄소 나노튜브를 기판상에 형성한다. 나노튜브를 먼저 플라스마 화학 침착에 의해 기판 상에 성장시키고; 이어서 플라스마 에칭에 의한 정제로 성장된 탄소 나노튜브를 정제한다. 성장 및 정제 단계는 플라스마를 끄지 않고 수행한다. 기판은 유리, 세라믹, 웨이퍼, 결정체 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 본 발명의 다른 실시양태는 탄소 나노튜브가 상당한 밀도로 용이하게 성장할 수 있도록 플라스마를 이용하여 흑연을 제거함으로써 탄소 나노튜브를 정제하는 탄소 나노튜브의 형성 방법을 제공한다.

추가적 개선점들로는 기판 표면을 촉매 물질로 코팅하는 것이 포함된다. 또한, 기판과 촉매 층 사이에 버퍼 층을 제공할 수 있다. 성장 동안, 탄화수소 기체를 플라스마 화학 침착을 위한 원료 기체로 사용할 수 있고, 수소-함유 탄소 기체를 정제 공정의 향상을 위한 첨가제 기체로서 사용할 수 있다. 한편, 정제 공정 동안에는, 탄소 나노튜브의 성장 동안에 사용된 첨가제 기체와 동일한 수소-함유 기체를 플라스마를 위한 원료 기체로서 사용할 수 있고 계속해서 플라스마 에칭 공정을 위한 원료 기체로서 사용할 수 있다. 정제 공정 플라스마 원료 기체는 플라스마 화학 침착을 위한 원료 기체에 첨가제로서 첨가할 수 있다.

플라스마 화학 침착 및 정제를 수행하기 위해 사용되는 플라스마의 밀도는  $10^{10}$  내지  $10^{12}/\text{cm}^3$ 의 범위일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 플라스마 화학 침착을 수행하기 위해 사용되는 플라스마원은 마이크로파 플라스마원, 유도결합(inductively coupled) 플라스마원 또는 용량결합(capacitively coupled) 플라스마원일 수 있다.

본 발명과 관련된 추가적 면들은 이하 설명에서 부분적으로 제시될 것이고, 부분적으로는 그 설명으로부터 명백하거나 또는 본 발명의 실시예에 의해 습득될 수 있다. 본 발명의 면들은 첨부된 청구의 범위에 특별히 기재된 요소 및 조합에 의해 실현 및 달성될 수 있다.

상기 및 하기 설명은 모두 예시적이고, 단지 설명을 위한 것이지 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 결코 아님을 알아야 한다.

### 도면의 간단한 설명

본 명세서에 포함되어 그의 일부를 구성하는 첨부 도면들은 본 발명의 실시양태들을 예시하고, 설명과 함께 본 발명의 기술의 원리를 설명 및 예시하는 역할을 한다. 구체적으로,

도 1은 본 발명의 사상에 따른 탄소 나노튜브의 형성에 사용되는 기관의 예시적 실시양태의 단면도를 예시한다.

도 2는 본 발명의 탄소 나노튜브 형성 공정의 성장 단계 동안의 기관의 예시적 실시양태의 단면도를 예시한다.

도 3은 본 발명의 탄소 나노튜브 형성 공정의 정제 단계 동안의 기관의 예시적 실시양태의 단면도를 예시한다.

도 4는 본 발명의 공정에 따라 형성된 탄소 나노튜브 층이 있는 기관의 예시적 실시양태의 단면도를 예시한다.

### 발명의 상세한 설명

이하 상세한 설명에서는 첨부 도면을 참조할 것이며, 도면에서 동일 기능 요소는 유사 번호로써 표시된다. 전술한 첨부 도면은 본 발명의 원리와 일치하는 특정 실시양태를 예시으로써 보여주나 제한을 위한 것은 아니다. 이들 실시양태는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있도록 충분히 상세하게 기재되며, 본 발명의 범위 및 취지에서 벗어남 없이 다른 실시양태가 이용될 수도 있고 구조 변경이 이루어질 수도 있음을 알아야 한다. 따라서 하기 상세한 설명은 제한적 의미로 잘못 이해되어서는 안된다.

본 발명의 사상에 따르면, 플라스마 화학 침착법을 사용하여 기관 표면에 탄소 나노튜브를 형성한다. 기관의 재질은 목적하는 기계적 및 전기적 특성, 예컨대, 전도도 및 강성도를 제공하도록 선택할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 기관은 전기 절연 물질, 예컨대 유리, 석영 또는 세라믹 판으로 구성될 수 있다. 다른 실시양태에서, 기관은 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 당업자는 기관 재질의 선택이 본 발명의 사상에 필수적이지 않음을 의심없이 인정할 것이다.

이제 도 1을 참조하면, 본 발명의 사상에 따라 탄소 나노튜브의 형성에 사용하기 위한 기관의 예시적 실시양태 (100)의 단면도를 예시한다. 그 위에 탄소 나노튜브를 용이하게 형성시키기 위해, 도 1에 나타난 바와 같이 기관 (101)의 윗면을 소정의 두께를 갖는 촉매 금속 층 (103)으로 코팅할 수 있다. 예를 들어, 이 촉매 층 (103)은 니켈, 코발트 및 철을 포함하나 이에 제한되지 않는 하나 이상의 전이족 금속을 포함할 수 있다. 별법으로, 촉매 물질 (103)은 상기 금속 중 하나 이상의 합금을 포함할 수 있다. 기관을 소정의 두께의 촉매 층으로 코팅하기 위한 다양한 방법이 당업자에게 잘 알려져 있다. 널리 사용되는 방법 중 하나는 스퍼터링(sputtering) 침착 공정이다. 촉매 층 (103)의 두께는 1 nm 내지 100 nm 범위에서 변할 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 추가적인 버퍼 층 (102)을 기관과 촉매 층 (103) 사이에 배치할 수 있다. 버퍼 층 (102)은 촉매 층 (103)과 기관 (101) 간의 확산을 방지한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 버퍼 층 (102)은 금속으로 형성될 수 있다. 한 실시양태에서, 버퍼 층 (102) 금속은 몰리브덴일 수 있다. 다른 실시양태에서, 버퍼 층 (102)은 티탄 또는 티탄 텅스텐 또는 질화티탄일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 전술한 층 물질은 티탄 또는 티탄 텅스텐의 합금, 질화티탄을 포함할 수 있다. 전술한 촉매 층 (103) 및 임의의 버퍼 층 (102)를 갖는 기관을 플라스마 공정 챔버에 넣고, 나노튜브 층 성장을 수행한다.

도 2는 본 발명의 탄소 나노튜브 형성 공정의 성장 단계 동안의 기관의 예시적 실시양태 (200)의 단면도를 예시한다. 이 도면에서, 숫자 (202)는 플라스마원에 의해 생성된 침착 플라스마를 나타내고, 숫자 (201)은 새로 성장한 나노튜브 층을 나타낸다. 성장 공정을 용이하게 하기 위해, 플라스마 공정 챔버 내의 기관 (100) 및 주변 기체를 400℃ 내지 600℃ 범위의 온도로 가열할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 탄소 나노튜브를 성장시키기 위한 플라스마 밀도는  $10^{10}$  내지  $12^{12}/\text{cm}^3$ 의 범위이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 고밀도 플라스마를 발생시킬 수 있는 유도결합 플라스마 또는 마이크로파 플라스마 챔버를 나노튜브 성장 공정에 사용한다. 침착 플라스마 (202)를 위한 원료 기체는 수소-함유 기체를 첨가제로

서 갖는 탄화수소-함유 기체일 수 있다. 플라즈마 공정 챔버 중의 첨가제 기체의 존재는 공정 챔버의 퍼징없이 정제 공정 동안의 성장된 나노튜브 구조 정제를 용이하게 한다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 플라즈마원은 용량결합 플라즈마 장치일 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서, 탄소 나노튜브를 성장시키기 위한 플라즈마 원료 기체는  $\text{CH}_4$  및  $\text{C}_2\text{H}_2$  기체 중 하나일 수 있다. 탄소 나노튜브의 성장 동안 기관의 온도 범위는  $400^\circ\text{C}$  내지  $600^\circ\text{C}$  이고, 플라즈마 기체 압력은 500 내지 5000 mTorr 범위이다. 탄소 나노튜브 층을 플라즈마 공정 챔버 내에서 소정의 두께까지 성장시킨다. 전술한 나노튜브 층 두께는 성장 시간과 선형관계가 아님에 주목해야 한다.

나노튜브를 상기 방식으로 성장시킨 후, 새로 형성된 나노튜브 구조에 대해 정제 단계를 수행한다. 구체적으로, 정제 단계는 성장된 탄소 나노튜브의 벽으로부터 흑연 및 다른 탄소 입자를 제거하고 탄소 나노튜브의 물리적 치수 및 물리적 성질을 조절한다. 도 3은 본 발명의 탄소 나노튜브 형성 공정의 정제 단계 동안 기관의 예시적 실시양태 (300)의 단면도를 예시한다. 이 도면에서, 숫자 (301)은 플라즈마원에 의해 생성된 정제 플라즈마를 나타낸다. 본 발명의 한 실시양태에서, 정제는 동일한 기관 온도에서 플라즈마 (301)을 이용하여 수행한다. 정제 공정을 위해, 부가적인 수소-함유 기체를 플라즈마 원료 기체로서 사용한다.

한 실시양태에서, 부가적인 수소-함유 기체는  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  또는  $\text{H}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 의 혼합물일 수 있다. 정제 플라즈마를 위한 원료 기체는 화학 플라즈마 침착을 위한 원료 기체에 첨가제로서 첨가되므로, 성장된 탄소 나노튜브는 플라즈마 공정 챔버내에서 지속되는 연속적인 플라즈마와 반응함으로써 정제된다. 이것은 플라즈마 공정 챔버를 퍼징하고 비울 필요가 없게 할 뿐 아니라 정제 기체의 압력을 안정화시킬 필요가 없게 한다. 정제 플라즈마를 이용한 정제 공정 후, 나노튜브 성장 및 정제 단계를 반복할 수 있다. 도 4는 본 발명의 방법에 따라 성장 및 정제된 탄소 나노튜브 층 (201)을 갖는 기관의 예시적 실시양태 (400)의 단면을 예시한다.

나노튜브의 성장을 용이하게 하기 위해 임의로는 촉매 층을 처리하여 나노 크기 입자로 입상화할 수 있음에 주목해야 한다. 이 단계는 나노튜브를 성장시키기 전에 수행한다. 입상화 단계에서, 기관을 플라즈마 기체에 노출시키면 촉매 층의 나노 입자로의 패터닝이 유발된다. 이 단계에서, 촉매 층을 다수의 둥근 형상으로 입상화되고, 버퍼 층 상에 무작위로 펼쳐진다. 둥근 모양의 나노 입자는 각 촉매 입자상에 형성되는 탄소 나노입자의 밀도를 향상시킨다.

본 발명의 한 실시양태에서, 촉매 입자의 입도는 1 nm 내지 200 nm 범위일 수 있다. 한 실시양태에서, 입자 밀도는  $10^8/\text{cm}^2$  내지  $10^{11}/\text{cm}^2$ 의 범위일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 입상화 단계 동안, 둥근 모양의 촉매 입자로 인해 촉매 층의 반응 표면이 3차원 표면으로 증가된다. 촉매 입자의 3차원 표면은 탄소 나노튜브의 성장을 증진시킨다. 촉매 입자의 3차원 표면은 또한 탄소 라디칼 또는 플라즈마가 촉매 층으로 확산되는 것을 돕는다. 이것은 탄소 나노튜브가 형성될 수 있는 온도를 감소시키는 것을 돕는다. 이어서 기관을 챔버에 넣고 약  $400^\circ\text{C}$  내지  $600^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열한다.

본 발명의 한 실시양태에서, 탄소 나노튜브의 수직 성장을 개선하기 위해 음 전압 바이어스를 기관에 인가한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 음 전압 바이어스를 탄소 나노튜브의 수직 성장 동안에 기관에 인가한다. 탄소 나노튜브가 성장한 후, 촉매 층의 입상 입자가 탄소 나노튜브의 바닥 또는 상부에 있을 수 있다.

본 명세서에 기재된 방법 및 기술은 본질적으로 임의의 특정 장치와 관련된 것이 아니라 임의의 적합한 성분의 조합에 의해 실시될 수 있다. 또한, 다양한 종류의 일반 목적 장치를 본 명세서에 기재된 교시에 따라 사용할 수도 있다. 본 명세서에 기재된 방법 단계를 수행하기 위해 특수화된 장치를 구성하는 것이 이로움이 입증될 수도 있다.

본 발명을 특정 실시예와 관련하여 설명하였으나, 이것은 제한적이지 않으며 모든 면에서 예시를 의도한 것이다. 당업자들은 많은 상이한 하드웨어, 소프트웨어 및 펌웨어(firmware)의 조합이 본 발명을 실시하기에 적합할 것임을 인식할 것이다.

또한, 본 발명의 다른 실시양태가 본 명세서에 개시된 발명의 설명 및 실시를 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 상기 설명 및 실시에는 단지 예시로서 고려되도록 의도한 것이며, 본 발명의 진정한 범위 및 취지는 하기 청구의 범위로써 나타낸다.

#### (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

플라스마를 사용한 화학 침착에 의해 복수의 탄소 나노튜브를 성장시키고,  
상기 플라스마를 사용한 에칭에 의해 상기 복수의 성장된 탄소 나노튜브를 정제하고,  
상기 플라스마를 끄지 않고 상기 성장 및 상기 정제를 반복하는 것을 포함하는,  
기관 어셈블리(substrate assembly) 상에 복수의 탄소 나노튜브를 형성하는 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 석영으로 형성된 방법.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 유리로 형성된 방법.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 세라믹으로 형성된 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 웨이퍼인 방법.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 금속 합금으로 형성된 방법.

### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 기관 및 이 기관상에 배치된 촉매 물질의 층을 포함하는 방법.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 촉매 물질이 금속을 포함하는 방법.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 금속이 전이 금속 중 하나인 방법.

#### 청구항 10.

제7항에 있어서, 상기 기관 어셈블리가 상기 기관과 상기 촉매 물질의 층 사이에 배치된 버퍼 층을 또한 포함하는 방법.

#### 청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 성장 동안, 탄화수소 기체를 상기 플라즈마 화학 침착을 위한 원료 기체로서 사용하는 방법.

#### 청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 탄화수소 기체가  $\text{CH}_4$ 인 방법.

#### 청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 탄화수소 기체가  $\text{C}_2\text{H}_2$ 인 방법.

#### 청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 성장 동안, 상기 기관 어셈블리의 온도가  $400^\circ\text{C}$  내지  $600^\circ\text{C}$ 인 방법.

#### 청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 성장 동안, 압력이 500 mTorr 내지 5000 mTorr인 방법.

#### 청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 정제 동안, 수소-함유 기체를 상기 플라즈마 에칭을 위한 원료 기체로서 사용하는 방법.

#### 청구항 17.

제11항에 있어서, 상기 수소-함유 기체가  $\text{NH}_3$ 인 방법.

#### 청구항 18.

제11항에 있어서, 상기 수소-함유 기체가  $\text{H}_2$ 인 방법.

#### 청구항 19.

제11항에 있어서, 상기 수소-함유 기체가  $\text{H}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 의 혼합물인 방법.

## 청구항 20.

제1항에 있어서, 상기 플라스마 화학 침착을 수행하기 위해 마이크로파 플라스마원을 사용하는 방법.

## 청구항 21.

제1항에 있어서, 상기 플라스마 화학 침착을 수행하기 위해 유도결합(inductively coupled) 플라스마원을 사용하는 방법.

## 청구항 22.

제1항에 있어서, 상기 플라스마 화학 침착을 수행하기 위해 용량결합(capacitively coupled) 플라스마원을 사용하는 방법.

## 청구항 23.

제1항에 있어서, 상기 플라스마 에칭을 위한 원료 기체를 상기 플라스마 화학 침착을 위한 원료 기체에 첨가제로서 첨가하는 방법.

## 청구항 24.

제1항에 있어서, 상기 성장 동안, 상기 복수의 탄소 나노입자를 0.2  $\mu\text{m}$  내지 2  $\mu\text{m}$ 의 길이까지 성장시키는 방법.

## 청구항 25.

제1항에 있어서,  $10^{10}$  내지  $10^{12}/\text{cm}^3$  범위의 플라스마 밀도를 사용하는 방법.

## 청구항 26.

제1항에 있어서, 상기 복수의 탄소 나노입자가 10 nm 내지 100 nm의 직경까지 성장시키는 방법.

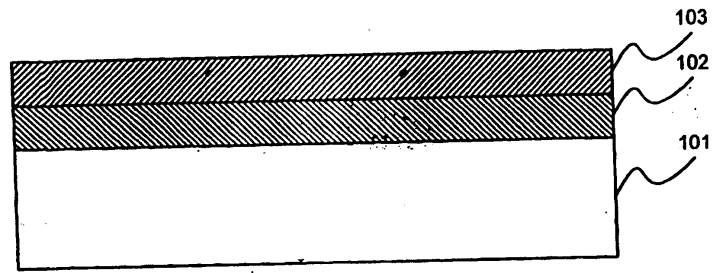
## 청구항 27.

제1항에 있어서, 상기 복수의 탄소 나노입자가 0° 내지 45°의 각도로 성장하는 방법.

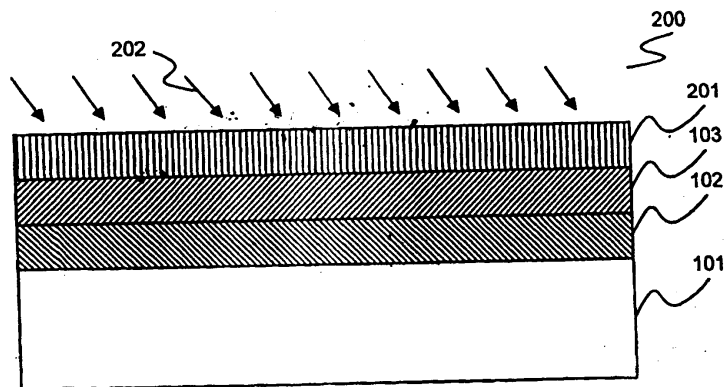
도면



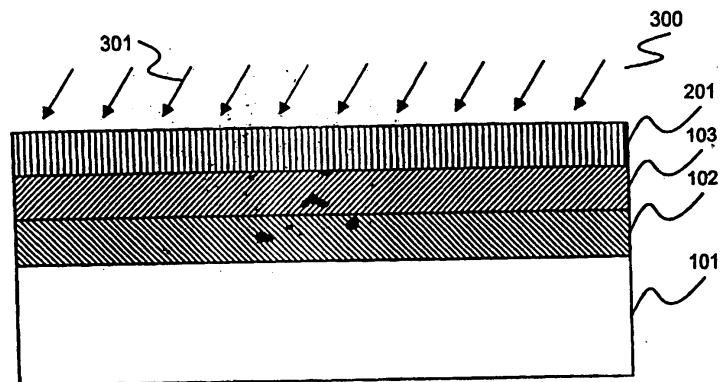
도면1



도면2



도면3



도면4

