



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0056787
(43) 공개일자 2009년06월03일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0062695

(22) 출원일자 2008년06월30일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

200710178428.5 2007년11월30일 중국(CN)

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

페킹 유니버시티

중국, 베이징 100871

(72) 발명자

쟡, 진

중국, 베이징 100871, 하이디엔, 씨얼치 쓰쉬에위엔, 7-1-501

쟡, 이

중국, 베이징 100871, 페킹 유니버시티, 화학 및 고분자 공대

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김 순 영

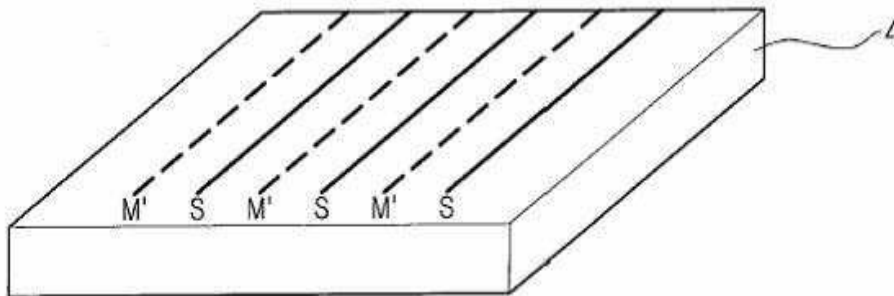
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 금속성 탄소 나노 튜브 선택적 제거 방법, 이를 이용한반도체성 탄소 나노 튜브 제조 방법 및 반도체성 탄소 나노튜브

(57) 요약

CNT에 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이며 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛을 조사하여 금속성 CNT를 선택적으로 제거하고 이에 따라 반도체성 CNT를 얻는 방법이 개시된다. 상기 빛의 조사를 수행하는 공정은 간단하고 제어가 용이하다. 또한, 해당 공정은 광원 외에 별다른 설비가 필요하지 않다. 따라서, 상기 공정은 금속성 CNT를 선택적으로 제거하고 이에 따라 반도체성 CNT를 얻기 위하여 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2b



(72) 발명자

장, 용이

중국, 베이징 100871, 펙징 유니버시티, 화학 및
고분자 공대

리우, 종관

중국, 베이징 100871, 하이디엔, 란치잉 906-6

특허청구의 범위

청구항 1

CNT에 빛을 조사하여 금속성 CNT를 선택적으로 제거하는 방법으로서,

상기 빛은 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이며 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 금속성 CNT 선택적 제거 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 빛은 크세논 램프 또는 IR 램프 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 램프로부터 조사되는 금속성 CNT의 선택적 제거 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 빛은 긴 아크 크세논 램프 또는 고압 구형 크세논 램프 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 크세논 램프로부터 조사되는 금속성 CNT의 선택적 제거 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 빛의 조사 시간은 5분 내지 240분인 금속성 CNT의 선택적 제거 방법.

청구항 5

금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT를 제공하는 제 1 단계; 및

상기 CNT에 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이고 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛을 조사하여 금속성 CNT를 선택적으로 제거한 후 반도체성 CNT를 얻는 제 2 단계;를 포함하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서, 상기 빛은 크세논 램프 또는 IR 램프 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 램프로부터 조사되는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서, 상기 빛은 상기 파장 범위에서 연속 스펙트럼을 가지는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서, 상기 빛의 조사 시간은 5분 내지 240분인 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 단계에서, CVD 법을 이용하여 상기 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT를 제공하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 단계에서, 기관상에 상기 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT를 정렬하거나 또는 정렬하지 않고 제공하며,

상기 제 2 단계에서, 상기 기관상에 정렬되거나 또는 정렬되지 않은 반도체성 CNT를 얻는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서, 상기 빛의 조사에 따른 상기 금속성 CNT 또는 상기 반도체성 CNT 중 어느 하나 이상의 CNT의 변화 상태를 측정하고,

상기 측정 결과에 대응하여 상기 빛의 조사 시간 또는 상기 빛의 강도 중에서 선택되는 하나 이상의 변수를 조절하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서, 라만 스펙트럼을 이용하여 상기 금속성 CNT 또는 상기 반도체성 CNT 중 어느 하나 이상의 CNT의 변화 상태를 측정하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 라만 스펙트럼에서 상기 금속성 CNT의 피크가 소실되는지를 확인한 후 상기 빛의 조사를 중지하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

둘 이상의 레이저 여기 과정에서 라만 스펙트럼을 확인하는 반도체성 CNT의 제조 방법.

청구항 15

금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT에 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이고 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛을 조사하여 금속성 CNT 만을 선택적으로 제거한 후 얻어진 반도체성 CNT.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

라만 스펙트럼에서 상기 금속성 CNT의 피크가 상기 빛의 조사 전과 대비하여 감소되거나 또는 소실된 반도체성 CNT.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

라만 스펙트럼에서 상기 금속성 CNT의 피크는 상기 빛의 조사 전과 대비하여 감소되거나 또는 소실된 것이고, 상기 반도체성 CNT의 피크는 상기 빛 조사 전과 대비하여 동일하거나 또는 일부 감소된 반도체성 CNT.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 CNT는 단일벽 CNT 또는 카본나노혼인 반도체성 CNT.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 탄소나노튜브(CNT)로부터 금속성 CNT를 선택적으로 제거하는 방법과 이를 이용한 반도체성 CNT의 제조 방법 및 이에 따라 얻어진 반도체성 CNT에 관한 것이다.

배경 기술

<2> CNT의 전기적 특성은 직경과 키랄리티(chirality)에 따라 달라진다. 일반적으로 CNT는 키랄리티 지수(n, m)에 있어서, $|n-m| = 3q$ (q는 정수)일 때 금속과 유사한 전도성을 나타내며(금속성 CNT), $|n-m| \neq 3q$ (q는 정수)일 때 반도체성을 나타낸다(반도체성 CNT).

<3> 금속성 CNT와 반도체성 CNT를 분리하거나, 선택적으로 금속성 CNT를 제거하는 방법 또는 선택적으로 반도체성 CNT를 합성하는 방법들이 있다. 이들은 크게 다음과 같이 나누어 볼 수 있다.

<4> (1) 용액 중에서, 선택적인 흡착 또는 화학 반응을 이용하여 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 분리하거나 금속성 CNT를 제거하는 방법.

<5> (2) 메탄 플라즈마의 선택적 반응을 이용하여 금속성 CNT를 제거하는 방법.

<6> (3) 아크 방전법, 레이저 증착법(laser ablation), 플라즈마 강화 화학 기상 증착법(PECVD)을 이용하여 선택적으로 반도체성 CNT를 합성하는 방법.

발명의 내용

<7> 본 발명자들은 CNT로부터 금속성 CNT를 선택적으로 제거하고 이에 따라 반도체성 CNT를 얻기 위하여 전혀 새로운 접근을 시도하였다.

<8> 그 결과, 놀랍게도, 일정한 파장 및 강도의 빛을 조사하는 극히 간단한 공정의 수행만으로 금속성 CNT를 선택적으로 제거하고 반도체성 CNT를 얻을 수 있음을 확인하였다.

<9> 따라서, 본 발명의 예시적인 구현예에서는, CNT에 빛을 조사하여 금속성 CNT를 선택적으로 제거하는 방법으로서, 상기 빛은 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이며 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 금속성 CNT 선택적 제거 방법을 제공한다.

<10> 또한, 본 발명의 예시적인 구현예에서는, 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT를 제공하는 제 1 단계; 및 상기 CNT에 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이고 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛을 조사하여 금속성 CNT를 선택적으로 제거한 후 반도체성 CNT를 얻는 제 2 단계;를 포함하는 반도체성 CNT의 제조 방법을 제공한다.

<11> 또한, 본 발명의 예시적인 구현예에서는, 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT에 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 이고 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛을 조사하여 금속성 CNT 만을 선택적으로 제거한 후 얻어진 반도체성 CNT를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 첨부 도면을 참조하여 설명한다.

<13> 본 발명자들은 CNT에 특정 파장 및 강도의 빛을 조사(복사)함으로써 CNT 중 금속성 CNT 만을 선택적으로 용이하게 산화시켜 파괴할 수 있음에 주목한다.

<14> 금속성 CNT는 반도체성 CNT에 비하여 상대적으로 높은 전자 상태 밀도(DOS)를 가진다. 따라서, 특정 파장 및 강도의 빛을 금속성 CNT에 조사하면 금속성 CNT는 반도체성 CNT에 비하여 공진 흡수(resonance absorption)가 쉽게 일어나게 되고 이에 따라 전자의 에너지 상태가 높아지면서 쉽게 발열 및 산화되어 파괴될 수 있다.

<15> 본 발명의 예시적인 구현예에 있어서, CNT에 조사되는 빛의 파장 범위는 180nm 내지 11 μ m일 수 있다. 또한, 그 빛의 강도는 30mW/cm² 내지 300mW/cm²일 수 있다. 상기 파장 및 강도는 금속성 CNT만을 선택적으로 산화하여 제거하는데 유리하도록 선택된 것이다. 참고로, 빛의 파장은 공진 여부와 관련이 있으며 강도는 공진의 양과 관련되는 것으로서, 빛의 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m 인 경우를 벗어나거나 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²의 범위를 벗어나는 경우에는 금속성 CNT가 선택적으로 제거되지 않는다고 할 수 있다.

- <16> 여기서, 빛의 강도란 빛이 조사되는 표면(CNT가 존재하는 표면)의 해당 단위 면적당 에너지(W/cm²)로 표시되는 것이다.
- <17> 광원을 이용하여 상기 특정 파장 및 강도의 빛을 조사하도록 할 수 있다. 그러한 광원의 비제한적인 예시로서, 크세논 램프, IR 램프 등을 들 수 있다.
- <18> 상기 광원으로서 크세논 램프가 유리할 수 있다.
- <19> 크세논 램프는 빛의 색온도가 6000K에 이르며 그 빛의 스펙트럼이 연속 스펙트럼을 나타낸다. 도 1은 본 발명의 예시적인 구현예에서 사용되는 크세논 램프의 일종인 긴 아크 크세논 램프의 파장 및 강도 스펙트럼을 태양 광의 그것과 함께 대비하여 표시한 도면이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 긴 아크 크세논 램프의 빛의 스펙트럼은 180nm 내지 11 μ m를 포괄하는 넓은 범위에서 연속적인 것을 확인할 수 있다.
- <20> CNT에는 직경이 상이한 CNT들이 혼재되어 있으며 그 직경에 따라 전자의 상태 밀도도 달라진다. 따라서, CNT는 직경에 따라서 공진 흡수를 일으키는 빛의 파장이 다를 수 있다. 그러므로 직경이 상이한 금속성 CNT 모두에 공진 흡수를 유발하려면 해당 CNT에 빛을 조사하는 광원이 연속 스펙트럼을 가지는 것이 유리할 수 있다. 크세논 램프는 180nm 내지 11 μ m를 포괄하는 넓은 파장 범위에서 연속 스펙트럼을 가지고 이에 따라 직경이 상이한 금속성 CNT 모두에 대하여 공진 흡수를 유발할 수 있으므로 유리할 수 있다. 또한, 크세논 램프는 입수가 용이하고 조작, 사용이 간편하다는 점에서도 유리할 수 있다.
- <21> 크세논 램프의 비제한적인 예시로서, 긴 아크 크세논 램프, 고압 구형 크세논 램프 등을 들 수 있다.
- <22> 상기 빛의 조사 시간은 해당 빛의 파장 및 강도를 고려하여 조절될 수 있다. 본 발명의 예시적인 구현예에 있어서, 파장 범위가 180nm 내지 11 μ m이고 강도가 30mW/cm² 내지 300mW/cm²인 빛의 조사 시간은 5분 내지 240분의 범위로 정해질 수 있다.
- <23> 상기 빛의 조사 시간이 5분 미만이면 빛의 강도를 높이더라도 금속성 CNT가 쉽게 제거되지 않을 수 있다. 금속성 CNT 제거의 관점에서 상기 빛의 조사는 30분 이상인 것이 유리할 수 있다. 상기 빛의 조사 시간이 60분 이상이 되면 금속성 CNT를 거의 제거할 수 있다. 상기 빛의 조사가 240분을 초과하면 반도체성 CNT의 손상을 야기할 수 있다. 반도체성 CNT의 손상 방지의 관점에서 상기 빛의 조사 시간은 150분 이하인 것이 유리할 수 있다.
- <24> 본 발명의 예시적인 구현예에 있어서, 상기 5분 내지 240분의 범위 내에서 구체적인 빛의 조사 시간은 금속성 CNT의 제거 및 반도체성 CNT가 손상 방지의 관점에서 정해질 수 있다. 이러한 빛의 조사 시간은 구체적인 빛의 강도에 따라서 달라질 수 있다.
- <25> 본 발명의 예시적인 구현예에서는, 빛의 조사에 따른 CNT 변화 상태 측정을 수행할 수 있다. 여기서, "변화"란 빛의 조사에 따라 금속성 CNT 및 반도체성 CNT를 포함하는 CNT에 야기되는 모든 종류의 변화를 포함할 수 있다. 그러한 변화 상태 측정의 비제한적인 예시로서, 빛의 조사에 따른 금속성 CNT 제거 정도 측정을 들 수 있다. 상기 측정 결과는 빛의 조사 시간 또는 빛의 강도 조절 등의 공정 변수 조절에 이용될 수 있다.
- <26> CNT의 변화 상태 측정의 구체적인 비제한적인 예시로서, 라만(Raman) 분광법 이용을 들 수 있다. 즉, 빛 조사 과정에 따라서 라만 스펙트럼을 분석함으로써 금속성 CNT의 제거 정도나 반도체성 CNT의 존재 여부를 용이하게 판단할 수 있고 이에 따라 빛의 조사 시간 등을 쉽게 확정할 수 있다.
- <27> 본 발명의 예시적인 구현예에서, 빛을 조사하는 과정에는 어떤 특수한 환경적 조건이 요구되지 않는다. 예컨대, 공기, 아르곤, 산소, 헬륨, 수소, 메탄, 에탄 또는 질소 중 어느 하나 이상의 기체 중에서 빛을 조사하더라도 금속성 CNT를 선택적으로 제거하고 반도체성 CNT를 얻을 수 있다.
- <28> 본 발명의 예시적인 구현예는 금속성 CNT를 제거하여야 하는 모든 경우에 적용될 수 있다. 금속성 CNT가 제거될 CNT의 구조적 타입은 특별히 제한되지 않는다. CNT의 구조적 타입의 비제한적인 예시로서, 단일벽 CNT(SWCNT), 이중벽 CNT(DWCNT), 다중벽 CNT(MWCNT), 로프형, 카본나노혼, 플러렌 내포형 등을 들 수 있다.
- <29> 본 발명의 하나의 예시적인 구현예에서 SWCNT가 채용될 수 있다. SWCNT는 금속성 CNT 및 반도체성 CNT가 혼재되어 있다. 예컨대, 화학기상증착(CVD) 법에 의하여 제조되는 SWCNT의 경우 약 1/3이 금속성 CNT이고 나머지가 반도체성 CNT이다. 따라서, 금속성 CNT를 제거하고 반도체성 CNT를 용이하게 얻는다는 관점에 있어서 SWCNT는 유리할 수 있다. 동일한 이유로 SWCNT의 구조를 가지는 카본나노혼도 유리할 수 있다.
- <30> 도 2는 본 발명의 하나의 예시적인 구현예에 있어서, SWCNT로부터 금속성 SWCNT만을 제거하고 반도체성 SWCNT를 얻는 과정을 개략적으로 나타내는 도면이다. 참고로, 도 2는 단지 이해를 위하여 과장하여 도시한 것이므로 실

제의 사이즈, 형상, 과정 등을 그대로 도시하는 것이 아니라는 것이 이해될 것이다.

- <31> 도 2a를 참조하면, 기판(4) 상에 반도체성 SWCNT(S) 및 금속성 SWCNT(M)가 놓여 있고, 그 위로 광원(1)으로부터 특정 파장(180nm 내지 11 μ m) 및 강도(30mW/cm² 내지 300mW/cm²)의 빛이 비추어 지고 있다. 도 2a는 정렬된 SWCNT의 형상을 보여주지만 반드시 이에 한정되는 것이 아니며 비정렬된 SWCNT에 빛을 조사하는 것도 물론 가능하다. 정렬된 상태에 있는 SWCNT에 빛을 조사하는 경우에는 이후 금속성 SWCNT가 제거된 경우 정렬된 반도체성 SWCNT를 바로 얻을 수 있다는 측면에서 유리할 수 있다.
- <32> 기판(4)의 표면에서 SWCNT를 형성하는 방법은 여러 가지가 있을 수 있다. 그 비제한적인 예시로서, HIPCO 법, ACCVD 법, 촉매 CVD법과 같이 화학 기상 증착(CVD)을 이용하여 기판(4) 표면에서 직접 합성하는 방법, 전사 기술을 이용하여 기판(4) 표면으로 전사하는 방법, SWCNT 용액을 이용하여 기판 표면에 SWCNT를 분산시키는 방법 등을 들 수 있다.
- <33> 기판(4)의 재질은 특별히 제한되지 않는다. 그 비제한적인 예시로서 사파이어, 단결정 규소, 다결정 규소, 이산화 규소, 석영, 갈륨비소 등으로 이루어진 기판을 들 수 있다.
- <34> 도 2b를 참조하면, 광원(1)으로부터의 빛을 조사하는 것에 의하여 금속성 SWCNT가 제거된 것을 볼 수 있다(M').
- <35> 이와 같이 빛을 조사하는 것에 의하여 선택적으로 금속성 CNT를 용이하게 제거할 수 있고, 이에 따라 반도체성 CNT를 얻을 수 있다. 또한, 상기 빛을 조사하는 공정은 금속성 CNT를 단시간 내에 완전히 제거할 수 있어서 그 제거 효율이 높으며 고순도의 반도체성 CNT를 손상 없이 얻을 수 있다. 이와 같이 얻어진 반도체성 CNT는 FET 등 반도체성 CNT를 요구하는 각종 소자에 이용될 수 있다.
- <36> 이상과 같은 공정 즉, 금속성 CNT의 제거 및 이에 따른 반도체성 CNT 제조에 있어서 빛의 조사를 수행하는 공정은 간단할 뿐만 아니라 제어가 용이하다. 또한, 해당 공정에서는 빛의 조사를 위한 광원 외에는 별다른 설비가 필요하지 않다. 따라서 상기의 공정 수행은 공정 비용 절감 및 반도체성 CNT의 대규모 생산을 가능하게 할 수 있으며, 환경적 측면에서도 유리하다.
- <37> 그러므로 상기 공정은 단독으로서 또는 금속성 CNT의 제거 및 반도체성 CNT의 제조와 관련된 다른 공정들과 결합하여 유용하게 사용될 수 있다.
- <38> 이하, 비제한적이고 예시적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <39> [실시예 1]
- <40> CVD 법을 이용하여 단결정 사파이어 기판상에서 SWCNT를 성장시켜 SWCNT 샘플을 제조하였다.
- <41> 구체적으로, a-plane (11-20)면을 가지는 단결정 사파이어 기판을 CVD 챔버에 넣고, 공기 중에서 2시간 1100℃에서 어닐링을 행하였다. 그리고 어닐링된 기판 끝부분에 수용액 속에 담겨있는 Fe(OH)₃ 콜로이드 입자를 프린팅하였다. 이렇게 얻어진 기판을 CVD 챔버에 넣고 가스를 흘려주면서 850℃에서 5분간 성장시켜 SWCNT 샘플을 제조하였다. 가스의 조성은 다음과 같이 3가지의 혼합물을 사용하였다; (1) 2300 sccm Ar, (2) 300 sccm H₂, (3) 45 sccm Ar으로 버블 형성된 에탄올 함유 3wt% H₂O (30℃)
- <42> 도 3a는 본 발명의 예시적인 실시예 1에 있어서, 단결정 사파이어 기판 표면상에 SWCNT가 성장된 것을 보여주는 AFM 사진이다. 도 3a를 참조하면, 사파이어 결정 격자 방향을 따라 SWCNT가 성장되어 정렬되어 있는 것을 볼 수 있다.
- <43> 광원으로서 긴 아크 크세논 램프를 이용하여 상기 SWCNT 샘플에 빛을 조사하였다. 상기 빛의 강도는 75mW/cm²를 유지하였다. 공기 중에서 총 60분간 빛을 조사하였다.
- <44> 도 3b는 도 3a의 SWCNT 샘플에 공기 중에서 30분간 빛을 조사한 후의 변화를 보여주는 AFM 사진이다. 도 3b를 도 3a와 대비하면, 정렬되어 있던 SWCNT 중의 일부(금속성 SWCNT)가 제거된 것을 확인할 수 있다.
- <45> 도 3c 및 3d는 본 발명의 예시적인 실시예 1에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 동일하지 않은 각 시간(0분, 30분, 60분)에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 3c의 레이저 여기 (laser excitation) 파장은 633nm이고, 도 3d의 레이저 여기 파장은 514nm이다. 참고로, 도 3c 및 3d에서 A, B, C는 각각 0분, 30분, 60분을 나타낸다.
- <46> 도 3c를 참조하면, 빛을 조사하지 않은 시점(0분)에서, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)를 확인할 수 있다(도 3c

중 A 그래프 참조).

- <47> 빛을 조사한 후 30분 후, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)가 급격하게 감소한 것을 확인할 수 있다(도 3c 중 B 그래프 참조).
- <48> 빛을 조사한 후 60분 후, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)가 소실된 것을 확인할 수 있다(도 3c의 C 그래프 참조).
- <49> 514nm에서의 라만 스펙트럼(도 3d)을 통하여 반도체성 SWCNT의 상태를 확인하였다.
- <50> 도 3d를 참조하면, 빛 조사 후 시간 경과(0분, 30분, 60분)에 따라서 반도체성 SWCNT의 라만 피크(S)는 일부만이 감소하였지만 여전히 존재하는 것을 확인할 수 있다(도 3c의 A, B, C 그래프 참조).
- <51> 따라서, 빛을 조사하는 간단한 과정만으로 금속성 CNT를 제거하고 이에 따라 금속성 CNT가 혼재되지 않은 고순도의 반도체성 CNT를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.
- <52> [실시예 2]
- <53> CVD 법을 이용하여 이산화 규소 기판상에서 SWCNT를 성장시켜 빛 조사를 위한 SWCNT 샘플을 제조하였다.
- <54> 구체적으로, 이산화 규소가 100nm 두께로 코팅되어 있는 기판에 수용액속에 담겨있는 Fe(OH)₃ 콜로이드 입자를 스핀코팅으로 코팅하였다. 이렇게 얻어진 기판을 CVD 챔버에 넣고 가스를 흘려주면서 850℃에서 5분간 성장시켜 SWCNT 샘플을 제조하였다. 가스의 조성은 다음과 같이 3가지의 혼합물을 사용하였다; (1) 2300 sccm Ar, (2) 300 sccm H₂, (3) 45 sccm Ar으로 버블 형성된 에탄올 함유 3wt% H₂O (30℃)
- <55> 도 4a는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 이산화 규소 기판 표면에 SWCNT가 성장된 것을 보여주는 SEM 사진이다.
- <56> 광원으로서 긴 아크 크세논 램프를 이용하여 상기 SWCNT 샘플에 빛을 조사하는 과정을 진행하였다. 상기 빛의 강도는 75mW/cm²를 유지하였다. 공기 중에서 총 60분간 빛을 조사하였다.
- <57> 도 4b는 도 4a의 SWCNT 샘플에 공기 중에서 30분간 빛을 조사한 후의 변화를 보여주는 SEM 사진이다. 도 4b는 SWCNT 중의 일부(금속성 SWCNT)가 제거된 것을 보여준다.
- <58> 도 4c는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 동일하지 않은 각 시간(0분, 30분, 60분)에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 4c의 레이저 여기(laser excitation) 파장은 633nm이다.
- <59> 도 4c를 참조하면, 빛을 조사하지 않은 시점(0분)에서, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)를 반도체성 SWCNT의 라만 피크(S)와 함께 확인할 수 있다(도 4c 중 "0min" 부분 참조).
- <60> 빛을 조사한 30분 후, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)만이 급격하게 감소한다. 그러나, 반도체성 SWCNT의 라만 피크(S)는 큰 변화가 없다(도 4c 중 "30min" 부분 참조).
- <61> 빛을 조사한 60분 후, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)가 소실되었다. 반도체성 SWCNT의 라만 피크(S)의 경우 어느 정도 감소하였지만 여전히 남아 있음을 알 수 있었다(도 4c 중 "60min" 부분 참조).
- <62> 빛을 조사한 60분 후의 반도체성 SWCNT(S)의 상태를 좀더 정확히 확인하고자 레이저 여기 파장을 514nm로 바꾸고 라만 스펙트럼을 확인하였다.
- <63> 도 4d는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 빛을 조사한 60분 후의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 4d의 레이저 여기 파장은 514nm이다.
- <64> 도 4d를 참조하면, 빛을 조사한 60분 후, 반도체성 SWCNT(S)가 별다른 변형 없이 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- <65> 따라서, 빛을 조사하는 간단한 과정만으로 금속성 CNT를 제거할 수 있음을 알 수 있으며, 금속성 CNT가 혼재되지 않아 고순도이며 손상이 없는 양질의 반도체성 CNT를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이는 기판을 단결정 사파이어 기판에서 이산화 규소 기판으로 달리한 경우에도 마찬가지로 알 수 있다.
- <66> [실시예 3]
- <67> CVD 법을 이용하여 단결정 사파이어 기판 기판상에서 SWCNT를 성장시켜 배열한 후, 고분자 화합물 필름을 이용

하여 상기 배열된 SWCNT를 이산화 규소 기판상에 전사하여 SWCNT 샘플을 준비하였다.

- <68> 구체적으로, a-plane (11-20)면을 가지는 단결정 사파이어 기판을 CVD 챔버에 넣고, 공기 중에서 2시간 1100℃에서 어닐링을 행하였다. 그리고 어닐링된 기판 끝부분에 수용액 속에 담겨있는 Fe(OH)₃ 콜로이드 입자를 프린팅하였다. 이렇게 얻어진 기판을 CVD 챔버에 넣고 가스를 흘려주면서 850℃에서 5분간 성장시켜 SWCNT를 배열하였다. 가스의 조성은 다음과 같이 3가지의 혼합물을 사용하였다; (1) 2300 sccm Ar, (2) 300 sccm H₂, (3) 45 sccm Ar으로 버블 형성된 에탄올 함유 3wt% H₂O (30℃)
- <69> 고분자 화합물 필름으로서, PDMS를 CNT가 성장된 기판 위에 접촉한 후 눌러주고 나서 서서히 떼어내게 되면 기판에 있던 CNT가 PDMS에 전사되며, 전사된 PDMS를 실리콘 기판 위에 100nm 두께로 이산화 규소가 코팅되어 있는 기판에 다시 접촉한 후 눌러준 후 떼어 내게 되면 이산화규소 표면에 CNT가 전사된다.
- <70> 도 5a는 본 발명의 예시적인 실시예 3에 있어서, 이산화 규소 기판 표면에 전사된 SWCNT를 보여주는 SEM 사진이다. 도 5a를 참조하면, 이산화 규소 기판 표면상에서 잘 정렬된 SWCNT를 볼 수 있다.
- <71> 광원으로서는 긴 아크 크세논 램프를 이용하여 상기 SWCNT 샘플에 빛을 조사하였다. 상기 빛의 강도는 75mW/cm²를 유지하였다. 공기 중에서 총 120분간 빛을 조사하였다.
- <72> 도 5b는 본 발명의 예시적인 실시예 3에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 빛을 조사한 120분 후의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도 5b의 레이저 여기(laser excitation) 파장은 633nm이다.
- <73> 도 5b를 참조하면, 빛을 조사한 120분 후, 이산화 규소 기판상에 전사되어 배열된 SWCNT 중에서, 금속성 SWCNT의 라만 피크(M)는 극히 적고(라만 변위 160cm⁻¹ 내지 230cm⁻¹ 구역), 주로 반도체성 SWCNT의 라만 피크(S)를 볼 수 있다(라만 변위 160cm⁻¹ 미만인 구역). 따라서, 빛을 조사한 120분 후에, 금속성 SWCNT는 제거되지만 반도체성 SWCNT는 여전히 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- <74> 따라서, 앞서 실시예들과 마찬가지로 이산화 규소 기판상에 전사된 SWCNT의 경우에도 빛을 조사하는 간단한 방법으로 금속성 SWCNT를 제거할 수 있다는 것과 이에 따라 정렬된 반도체성 SWCNT를 효과적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- <75> 이상에서 본 발명의 비제한적이고 예시적인 실시예를 설명하였으나, 본 발명의 기술 사상은 첨부 도면이나 상기 설명 내용에 한정되지 않는다. 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 변형이 가능함이 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하며, 또한, 이러한 형태의 변형은 본 발명의 특허청구범위에 속한다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- <76> 도 1은 본 발명의 예시적인 구현예에서 사용되는 크세논 램프의 일종인 긴 아크 크세논 램프의 파장 및 강도 스펙트럼을 태양 광의 그것과 함께 표시한 도면이다.
- <77> 도 2는 본 발명의 하나의 예시적인 구현예에 있어서, SWCNT로부터 금속성 SWCNT만을 제거하고 반도체성 SWCNT를 얻는 과정을 개략적으로 나타내는 도면이다.
- <78> 도 3a는 본 발명의 예시적인 실시예 1에 있어서, 단결정 사파이어 기판 표면에 SWCNT가 성장된 것을 보여주는 AFM 사진이다.
- <79> 도 3b는 도 3a의 SWCNT 샘플에 공기 중에서 30분간 빛을 조사한 후의 변화를 보여주는 FAM 사진이다.
- <80> 도 3c 및 3d는 본 발명의 예시적인 실시예 1에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 동일하지 않은 각 시간(0분, 30분, 60분)에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- <81> 도 4a는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 이산화 규소 기판 표면에 SWCNT가 성장된 것을 보여주는 SEM 사진이다.
- <82> 도 4b는 도 4a의 SWCNT 샘플에 공기 중에서 30분간 빛을 조사한 후의 변화를 보여주는 SEM 사진이다.
- <83> 도 4c는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대

하여 동일하지 않은 각 시간(0분, 30분, 60분)에 대한 라만 스펙트럼을 나타낸다.

<84> 도 4d는 본 발명의 예시적인 실시예 2에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 빛을 조사한 60분 후의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

<85> 도 5a는 본 발명의 예시적인 실시예 3에 있어서, 이산화 규소 기판 표면상에 전사된 SWCNT를 보여주는 SEM 사진이다.

<86> 도 5b는 본 발명의 예시적인 실시예 3에 있어서, 동일한 SWCNT 샘플 상의 동일한 구역의 임의의 39개 지점에 대하여 빛을 조사한 120분 후의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

<87> *도면 부호의 간단한 설명*

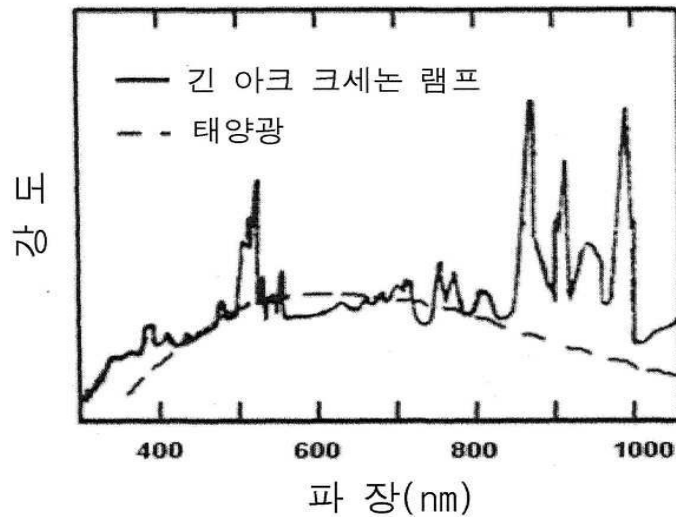
<88> 1 : 광원 4 : 기판

<89> M : 금속성 SWCNT M' : 제거된 금속성 SWCNT

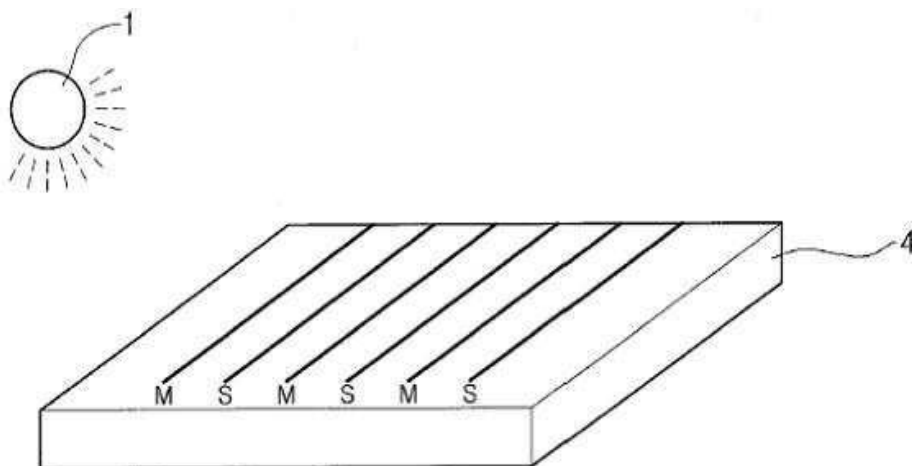
<90> S : 반도체성 SWCNT

도면

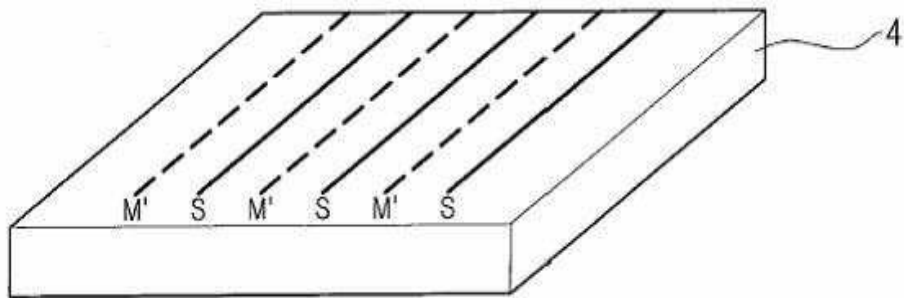
도면1



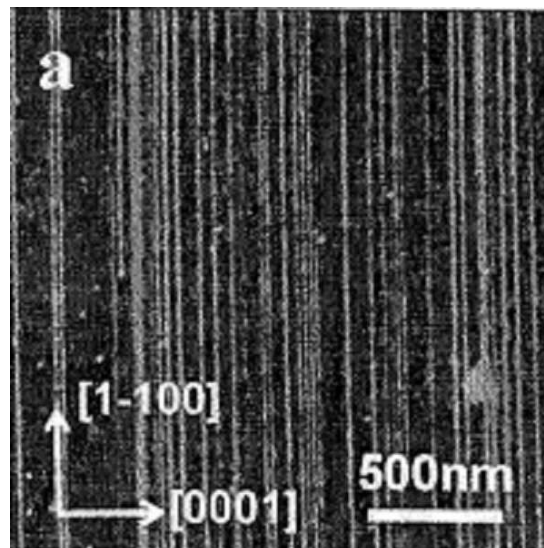
도면2a



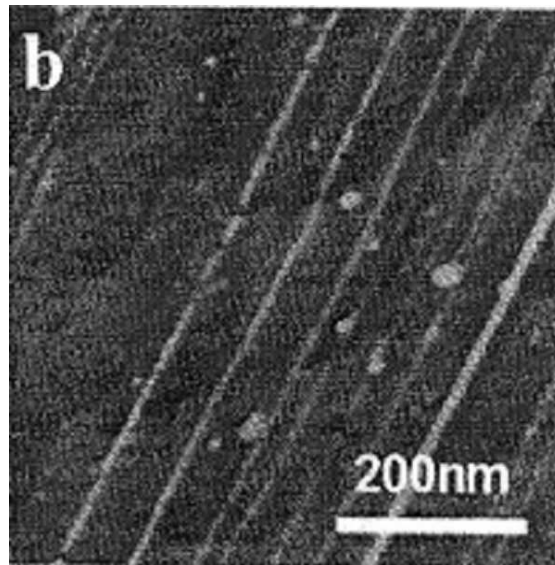
도면2b



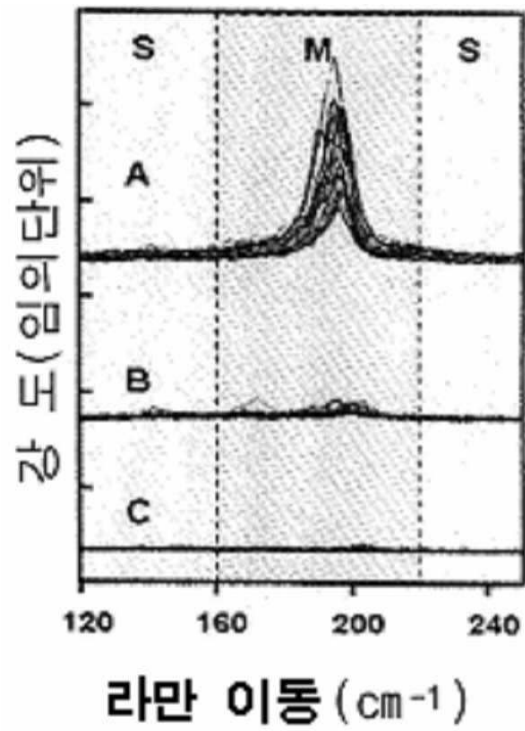
도면3a



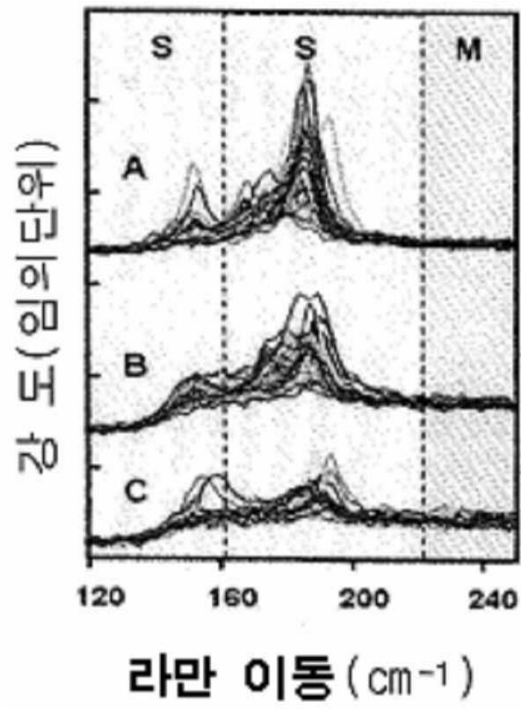
도면3b



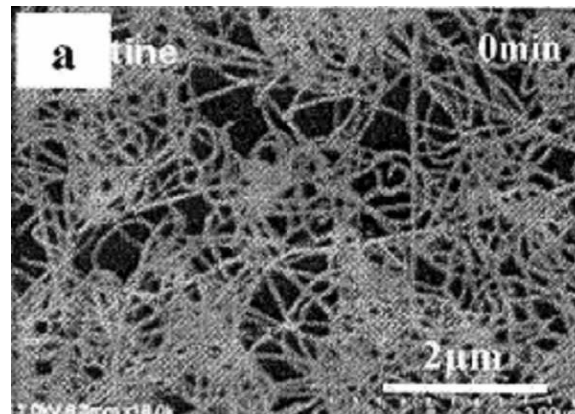
도면3c



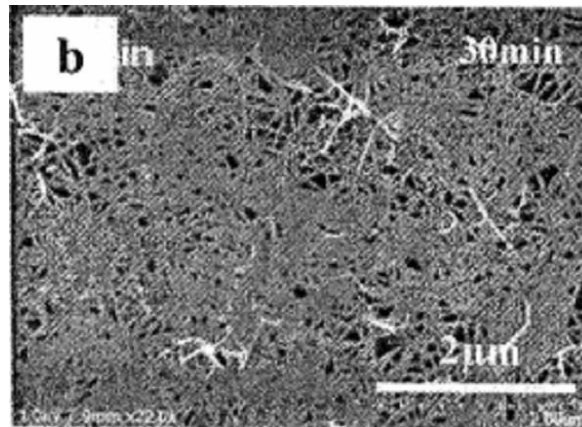
도면3d



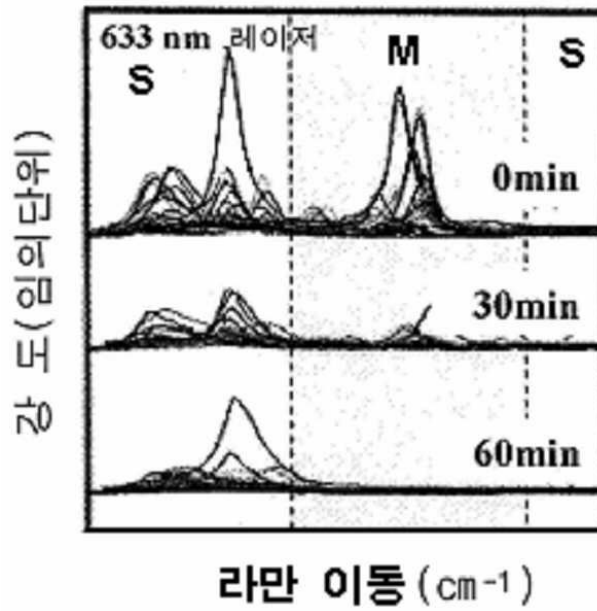
도면4a



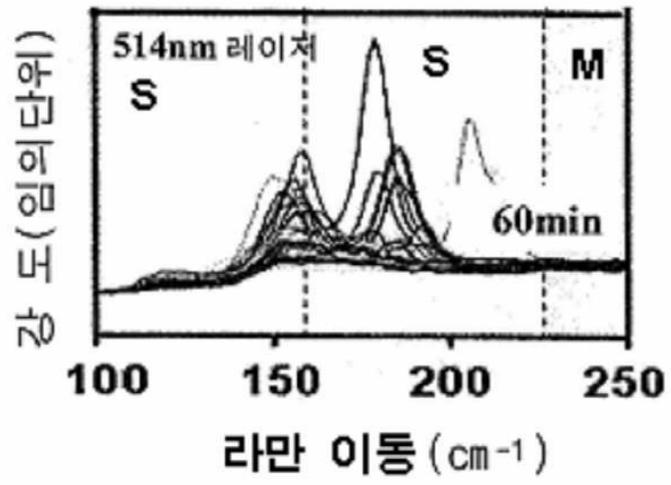
도면4b



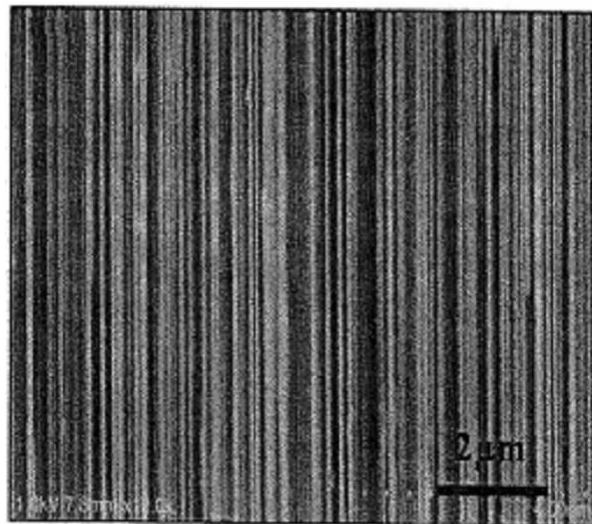
도면4c



도면4d



도면5a



도면5b

