



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월10일  
(11) 등록번호 10-0845653  
(24) 등록일자 2008년07월04일

- (51) Int. Cl.  
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7001647
- (22) 출원일자 2007년01월23일  
심사청구일자 2007년01월23일  
번역문제출일자 2007년01월23일
- (65) 공개번호 10-2007-0039553
- (43) 공개일자 2007년04월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/013629  
국제출원일자 2005년07월26일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/011468  
국제공개일자 2006년02월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2004-00219371 2004년07월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP 2001-126609  
JP 2002-203473  
JP 11-139815

- (73) 특허권자  
다이니폰 스크린 세이조우 가부시키가이사  
일본국 교토후 교토시 가미쿄구 호리카와도오리  
테라노우찌아가루 4초메 덴진키타초 1반지 1  
노다 스구루  
일본 도쿄도 고토쿠 미요시 4-7-24-204
- (72) 발명자  
노다 스구루  
일본 도쿄도 고토쿠 미요시 4-7-24-204
- (74) 대리인  
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

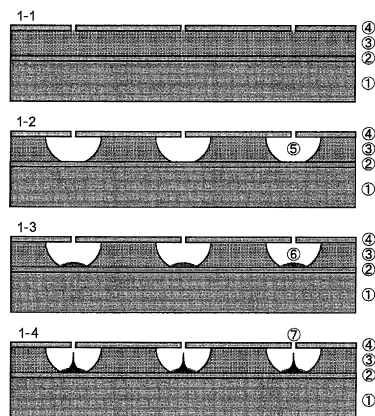
심사관 : 이영재

(54) 카본 나노튜브 디바이스 및 그 제조방법

(57) 요약

카본 나노튜브 디바이스는, 기관(1); 기관(1)에 접하여 기관(1)의 수직방향으로 관통하는 간극(5)을 가지는 층(3); 그 간극(5)에 면한 기관(1)의 표면 상에 간극(5)의 중심으로부터의 거리에 따라 연속적으로 변화하는 수 밀도 분포를 가지도록 형성되는 카본 나노 튜브(7);를 구비하고, 카본 나노 튜브(7)는, 기관(1)의 반대측의 피복막(4)의 개구부 및 간극(5)을 통하여 촉매물질을 공급함으로써 촉매물질의 공급량을 희석하고, 간극(5)의 보는 방식에 따른 담지량 분포를 가지는 촉매를 간극(5)에 면한 기관(1) 상에 형성시킨 후, 탄소원을 공급함으로써, 수 밀도 분포가 있는 카본 나노 튜브를 기관(1) 상에 형성한다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기관(1);

상기 기관(1)에 접하고, 상기 기관(1)에 대해 수직방향으로 관통하는 간극(5)을 가지는 층(3);

상기 간극(5)에 면한 상기 기관(1)의 표면 상에, 상기 간극(5)의 중심으로부터의 거리에 따라 연속적으로 변화하는 수(數) 밀도 분포를 가진 카본 나노튜브(7);

상기 카본 나노튜브(7)와 상기 기관(1)의 사이에 배치되고, 상기 카본 나노튜브(7)를 지지하는 촉매물질(6)을 구비하고,

상기 카본 나노튜브(7)는 복수의 카본 나노튜브가 얽힌 다발이고, 상기 기관(1)에 대해 수직방향으로 신장하는 가시형상 구조를 이루는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)이 절연체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 기관(1)은, 상기 간극(5)을 가지는 층(3)에 접하는 측에, 도전성의 층(2)을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 4**

청구항 3에 있어서,

상기 촉매물질(6)과 상기 도전성의 층(2)의 사이의 일부에 촉매담체물질을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 기관(1)과 상기 간극(5)을 가지는 층(3)의 사이에, 상기 간극(5)부터 상기 기관(1)까지 관통하는 구멍을 가지는 도전성의 층(2)을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)을, 상기 기관(1)과의 사이에 두는 피복층(4)을 더 구비하고,

상기 피복층(4)은, 상기 기관(1)으로부터 연장되는 상기 카본 나노튜브(7)의 선단 근방에 개구부를 가지고,

상기 간극(5)의 측면은, 상기 피복층(4)의 개구부로부터 상기 기관(1)으로 향하는 축의 주위에 축대칭의 형상을 이루고, 상기 간극(5)의 크기는 상기 피복층(4)으로부터 상기 기관(1)에 근접함에 따라 감소하고,

상기 카본 나노튜브(7)는 상기 피복층(4)의 개구부에 향하는 산형의 형상을 이루는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서,

상기 피복층(4)은 도전성인 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관.

**청구항 8**

기관(1) 상에, 상기 기관(1)에 대해 수직방향으로 관통하는 간극(5)을 가지는 층(3)과,

상기 간극(5)에 대한 개구부를 갖는 피복층(4)을 형성하고,

상기 기관(1)과는 반대측으로부터 상기 피복층(4)이 갖는 개구부 및 상기 간극(5)을 통하여 촉매물질을 공급하여, 당해 촉매물질의 공급량을 회석하며,

상기 간극(5)의 저부의 중심 위치로부터의 거리가 크게 되면 감소하는 담지량분포를 갖는 촉매물질(6)을 상기 간극(5)에 면한 기관 상에 형성시킨 후,

탄소원을 공급함으로써, 수 밀도 분포가 있는 카본 나노튜브(7)로서, 복수의 카본 나노튜브가 얽힌 다발이고 상기 기관(1)에 대해 수직방향으로 신장하는 가지형상 구조를 이루고, 상기 피복층(4)의 개구부를 향하는 산형의 형상을 이루는 카본 나노튜브(7)를 상기 기관(1) 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관의 제조방법.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)을 절연체로 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관의 제조방법.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서,

상기 기관(1)의 표면에 도전성의 층(2)을 형성하고 나서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)을 형성하고,

상기 카본 나노튜브를 상기 도전성의 층(2)의 표면 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관의 제조방법.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)을 형성한 후에,

상기 도전성의 층(2)의 상기 간극에 노출되는 면의 일부에 촉매담체물질을 담지시키고,

상기 촉매담체물질 상에 촉매물질을 담지시키고 나서,

상기 간극(5)을 통하여 탄소원을 공급하여, 상기 카본 나노튜브를 상기 도전성의 층(2) 및 상기 촉매담체물질 및 촉매물질(6) 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관의 제조방법.

**청구항 12**

청구항 8에 있어서,

상기 기관(1)의 표면에 도전성의 층(2)을 형성하고 나서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)을 형성하고,

상기 도전성의 층(2)에 대해, 상기 간극(5)부터 상기 기관(1)까지 관통하는 구멍을 형성하고 나서,

상기 카본 나노튜브를 상기 기관(1)의 표면 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기관의 제조방법.

**청구항 13**

청구항 8에 있어서,

상기 간극(5)을 가지는 층(3)에 있어서 상기 간극(5)을 형성하기 전에, 상기 간극(5)을 가져야 할 층(3) 상에

개구부를 가지는 피복층(4)을 형성하고,

상기 피복층(4)이 가지는 개구부로부터 상기 간극(5)을 가져야 할 층(3)에 대해 에칭을 행함으로써,

상기 간극(5)을 가져야 할 층(3)에, 상기 간극(5)으로서, 그 측면은, 상기 피복층(4)의 개구부로부터 상기 기판(1)으로 향하는 축의 주위에 축대칭의 형상을 이루고, 상기 간극(5)의 크기는 상기 피복층(4)으로부터 상기 기판(1)에 근접함에 따라 감소하는 간극(5)을 형성하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기판의 제조방법.

**청구항 14**

청구항 8에 있어서,

상기 피복층(4)은 도전성인 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기판의 제조방법.

**청구항 15**

청구항 8에 있어서,

촉매를 담지 후에, 상기 간극(5)을 가지는 층(3)과 상기 피복층(4)을 제거하고, 촉매를 노출시킨 후에 카본 나노튜브(7)를 형성시키는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기판의 제조방법.

**청구항 16**

청구항 8에 있어서,

카본 나노튜브(7)를 형성 후에, 상기 간극(5)을 가지는 층(3)과 상기 피복층(4)을 제거하고, 카본 나노튜브(7)를 노출시키는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 구비기판의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은, 카본 나노튜브 디바이스 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<2> 특히, 기판 상의 기판 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층에 특정의 수밀도 분포로 카본 나노 튜브를 구비하는 카본 나노튜브 디바이스 및 나노 크기의 촉매입자를 조대화(粗大化)를 일으키지 않는 조건으로 담지하고, 양질의 카본 나노 튜브를 구비하는, 미세한 구조제어 가능하고, 전계방출 전자원의 구조에 적합한 카본 나노튜브 디바이스를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

**배경기술**

<3> 카본 나노 튜브를 기판 상에 분포시킨 카본 나노튜브 디바이스를 제조하는 데는, 기판 상에 금속 나노입자 촉매를 설치할 필요가 있다. 이러한 기술에 대해서는, 이하의 문헌에 개시되어 있다.

<4> [비특허문헌 1]: Kinloch, I.A.; Shaffer, M.S.P.; Lam, Y.M.; Windle, A.H. Carbon 2004, 42, 101.

<5> [특허문헌 1]: 일본특허공개 2000-090809 공보

<6> [특허문헌 2]: 일본특허공개 2003-288835 공보

<7> 종래는, 미리 제작한 금속 나노입자 촉매를 기판 상에 배치시키는 수법과, 기판 상에 촉매물질을 담지하고 금속 나노입자 촉매를 자발적으로 형성시키는 수법이 제안되어 있었다.

<8> 전자는 금속 나노입자 촉매의 크기를 목적의 카본 나노 튜브에 맞추어 제어할 수 있는 점이 유리하고, 후자는 촉매의 담지가 간단한 점이 유리하며, 카본 나노 튜브를 이용한 반도체 디바이스·전계방출 디스플레이 전극 등의 디바이스 제작의 용도에 이용되어 왔다.

<9> 그러나, 미리 제작한 금속 나노입자 촉매를 사용할 때에는, 카본 나노 튜브 합성의 고온하에서 금속 나노입자 촉매의 응집·조대화가 일어나는 문제가 있었다.

<10> 또한, 자발적으로 금속 나노입자 촉매를 형성시키는 방법에서는, 적절한 촉매의 담지조건의 탐색이 어려운 문제가 있었다.

- <11> 이에 대해, 비특허문헌 1에서는, 촉매의 담지조건의 효율적인 탐색에는, 콤비나트리얼(combinatorial) 수법이 유효한 것이 나타나 있다.
- <12> 그러나, 어떠한 방법에서도, 기판 상의 금속의 극히 일부밖에 촉매로서 작용하지 않고, 카본 나노 튜브에 촉매가 불순물로서 많이 혼입하는 문제가 있었다.
- <13> 이 때문에, 기판 상에 카본 나노 튜브를 형성하기 위한, 촉매담지조건의 효율적인 탐색기술 및 촉매물질이 불순물로서 혼입하는 양이 적은 카본 나노 튜브의 형성기술이 요구되고 있다.
- <14> 또한, 디바이스에 있어서는, 미세한 구조제어 가능하고, 전계방사 전자원의 구조에 적합한 카본 나노튜브 디바이스의 제조방법이 요구되고 있다.
- <15> 그 밖에, 기판 상의 카본 나노 튜브의 중요한 응용으로 디스플레이 등에 이용되는 전계방출 전자원이 있다. 이를 위해서는, 기판 수직방향으로 향한 카본 나노 튜브의 패턴을 제어하여 만들 필요가 있다.
- <16> 특허문헌 1에서는, 미리 제작한 카본 나노 튜브를 기판 상의 목적의 위치에 고정하는 수법이 개시되어 있고, 특허문헌 2에서는, 기판 상의 목적의 위치에 촉매물질을 퇴적시킨 후에 카본 나노 튜브를 합성하는 수법이 개시되어 있다.
- <17> 그러나, 특허문헌 1의 수법에서는, 패턴을 형성한 카본 나노 튜브의 방향의 제어성이 낮고 극히 일부밖에 전극으로서 작용하지 않는 것, 또한 카본 나노 튜브와 기판의 전기적 접촉이 나쁜 것이 원인으로, 수명이나 소비전력 등의 관점에서 디바이스의 특성이 반드시 좋지는 않았다.
- <18> 한편, 특허문헌 2의 수법에서는, 패턴 상에 균일하게 카본 나노 튜브가 형성되어 버리기 때문에, 카본 나노 튜브에의 전계집중이 일어나기 어려워 인출전압이 높은 것, 또한 촉매물질의 극히 일부밖에 촉매로서 작용하지 않아 불순물의 혼입이 많은 것 등이 문제였다.
- <19> 그래서, 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 새로운 기술이 필요하게 되어 있다. 여기서, 카본 나노 튜브는, 그 단면의 직경과 동등한 직경을 가지는 금속 나노입자를 촉매로서 성장한다고 생각되고 있다. 제조법은 크게 나누어 기판 상과 기상 중으로 나누는데, 전자에 관해서는 촉매의 담지방법이 자주 문제가 된다.
- <20> 즉, 카본 나노 튜브의 합성조건은 1000℃전후, 낮아도 600℃정도로 고온이고, 이러한 조건 하에서 기판 상의 금속 나노입자는, 응집·융합·조대화를 일으키며, 나노 크기를 유지하는 것이 어렵게 되기 때문이다. 또, 이 문제는, 특히 직경이 작은 카본 나노 튜브에서 현저하다.
- <21> 한편, 기판 상에서 금속원자·클러스터·나노입자가 움직이는 범위(표면확산길이) 내에서는, 금속원자는 평형형에 접근한다고 생각된다. 특히, 균질한 기판 상에서의 아일랜드 성장의 경우에는, 평형형은 단일입자구조로 된다. 그러나, 표면확산길이는, 기판/금속의 재료의 조합이나 기판온도 등에 의해 크게 변하고, 현상 예측이 어렵다.
- <22> 그래서, 본 발명자들은, 표면확산길이 내에 소량밖에 금속이 존재하지 않으면, 이들이 모여 나노 크기의 단일입자를 형성할 수 있다고 생각하고, 촉매를 담지하는 기판 상에 기판 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층을 형성하며, 이 층을 다른 크기의 구멍이 오픈된 마스크로서 사용하고, 마스크의 외측에서 스퍼터법 등의 물리증착에 의해 금속원자를 공급할 때에, 구멍의 크기 및 층의 두께에 따라 금속의 증착속도가 광범위하게 바뀌므로써, 조대화를 일으키지 않고 나노 크기의 촉매입자를 담지할 수 있는 조건을 탐색하기로 하였다. 이 방법에 의해, 기판 상에 0.001nm~1nm 상당한 두께의 촉매금속을 담지하고, 이 촉매에 탄소원을 공급하며, 기판 수직방향으로 관통하는 간극을 카본 나노 튜브의 성장을 규제하는 공간으로서 이용하여 화학기상성장법을 행한 바, 양질의 카본 나노 튜브의 제작에 성공하였다.
- <23> 또, 기판 상의 층에 오픈된 기판 수직방향의 간극의 저부, 즉 기판 표면에 카본 나노 튜브가 형성된 구조는, 전계방출 전자원으로서도 이용할 수 있다. 간극 저부에서는, 촉매물질의 농도가 그 중심에서 주위로 향하여 감소하기 때문에, 카본 나노 튜브의 수(數) 밀도도 중심에서 가장 높게 할 수 있고, 카본 나노 튜브가 서로 얽힌 상태로 기판 수직방향으로 성장시켰다.
- <24> 또, 기판 상에 설치하는 층을 다층화함으로써, 구체적으로는 기판 상에 도전성의 층을 가지게 하고, 그 위의 간극을 가지는 층을 절연체로 하며, 또 그 위에 도전성의 층을 가지게 함으로써, 카본 나노 튜브에 전기적인 접촉을 가지면서, 인출전극을 구비한, 전계방사 전자원의 구조에 적합한 카본 나노튜브 디바이스의 제작에 성공하였다.

**발명의 상세한 설명**

- <25> 본 발명의 요지는, 기판에 접하는 상태에서 기판 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층을 구비하고, 그 간극에 면한 기판 표면 상에, 간극의 중심으로부터의 거리에 따라 연속적으로 변화하는 수 밀도 분포를 가진 카본 나노 튜브를 구비하는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 디바이스에 있다.
- <26> 다른 요지는, 기판 상에 기판 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층을 형성하고, 기판과는 반대측에서 층의 간극을 통하여 촉매물질을 공급함으로써 촉매물질의 공급량을 희석하며, 간극의 보는 방식에 따른 담지량 분포를 가진 촉매를 간극에 면한 기판 상에 형성시킨 후 탄소원을 공급함으로써, 수 밀도 분포가 있는 카본 나노 튜브를 기판 상에 구비시키는 것을 특징으로 하는 카본 나노튜브 디바이스의 제조방법에 있다.
- <27> 또 다른 요지는, 간극을 가지는 층을 절연체로 하고, 기판과 상기 간극이 오픈된 층의 사이에 및/또는 간극을 가지는 층에 접한 상태에서 기판과 반대측에 도전성의 층을 설치한 다층구조로 한 카본 나노튜브 디바이스의 제조방법에 있다.
- <28> 본 발명은, 기판 상의 임의 위치에 양질의 카본 나노 튜브를 성장시키는 카본 나노튜브 디바이스의 제작방법으로서 유용하다.
- <29> 또한, 반응조건에 따르지 않고 1회의 실험으로, 광범위한 금속증착속도 중에서 최적의 촉매담지조건을 찾아내는 분석방법으로서 중요하고, 제조방법 및 제조장치로서의 가치도 높다.
- <30> 또한, 기판 상에 성장한 카본 나노 튜브 자체, 기판 상에 형성되는 촉매물질의 담지량 분포 패턴을 선택할 수 있고, 패턴 중심부에서 형성된 카본 나노 튜브가 얽히며, 기판면내방향이 아니라 기판 수직방향으로 카본 나노 튜브를 성장시키고, 바늘과 같은 형상을 한 디바이스를 만들 수 있다.
- <31> 이 때, 기판 상의 층에 기판 수직방향으로 오픈된 간극의 저부에 카본 나노 튜브의 바늘이 형성되기 때문에, 이 구조 그대로 전개방출 디스플레이의 전극으로서, 또한 간극이 오픈된 층을 제거함으로써, 주사 프로브 현미경의 탐침이나 기록 디바이스에서의 정보의 판독/기입장치에 이용할 수도 있다.
- <32> 특히, 최적의 양의 촉매담지가 가능하게 됨으로써, 카본 나노 튜브에의 불순물의 혼입이 극도로 적은 것은 이들의 디바이스 응용상 매우 중요하다.
- <33> 또, 포토리소그래피 기술을 이용하여 기판 상의 다층구조로 미소한 패턴을 형성하면, 카본 나노 튜브 배열을 형성할 수 있다. 다층구조 형성은, 약간 번잡하지만, 미세한 패턴 형성(수 10nm까지)이 가능하고 고밀도화가 가능하며, 또한 특히 전개방출 전자원에서는 마스크로서 이용한 미세구조가 그대로 디바이스 구조로서도 이용할 수 있고, 프로세스를 간략화할 수 있다는 이점이 있다.

**실시예**

- <47> 이하에 본 발명의 실시형태를 설명한다. 또, 이하에 설명하는 실시형태는 설명을 위한 것이고, 본원 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 따라서, 당업자이면 이들의 각 요소 또는 모든 요소를 이것과 균등한 것으로 치환한 실시형태를 채용하는 것이 가능하지만, 이들의 실시형태도 본원 발명의 범위에 포함된다.
- <48> (실시예 1)
- <49> 도 1은, 본 발명의 실시형태에 관한 카본 나노튜브 디바이스의 제조과정에서의 구성을 나타내는 단면도이다.
- <50> 본 실시형태에 관한 카본 나노튜브 디바이스는, 기판(1) 상에 도전막(2)이 형성되고, 그 위에 구멍(5)이 설치된 절연막(3)이 형성되며, 그 위에 피복막(4)이 형성되어 있다. 또한, 제조과정에서는 촉매물질(6)이 사용됨과 동시에, 구멍(5)에 대해 노출된 도전막(2)으로부터 피복막(4)의 작은 개구부로 향하여 가시형상의 카본 나노 튜브 집합체(7)가 연장되어 있다.
- <51> 또, 피복막(4)은 생략해도 된다. 또한, 기판(1)과 도전막(2)을 합하여 「기판」이라고 생각할 수도 있다. 이 경우는, 「기판」의 표면인 도전막(2)이 구멍(5)에 노출된다. 기판(1)과 도전막(2)을 명시적으로 별도로 생각하는 경우, 구멍(5)은 도전막(2)도 침식하고 있고, 기판(1)의 표면이 구멍(5)에 직접 노출된다. 또, 촉매물질(6)의 저면의 일부에 촉매 담체를 잔여시켜서 촉매물질(6)과 도전막(2)의 전기적 접촉을 확보할 수도 있다. 또한, 가시형상의 카본 나노 튜브 집합체(7)로서는, 단층으로 하는 것이 전형적이지만, 반드시 이에 한정되지 않는다. 이들의 변형예에 대해서는 후술한다.

- <52> 또한, 이하의 설명에서는, 이해를 용이하게 하기 위해, 적절히 구멍(5)을 「간극」이라 부르고, 각종의 막을 「층」이라 부르기로 하며, 각각의 소재를 명기하면서 도면 중의 부호를 참조하는 표기를 적절히 행하는 것으로 하고, 「집합체」 「가시형상」 등의 말을 적절히 생략한다.
- <53> 대표적인 소재로서는, 기관(1)으로서 산화막부착 실리콘 기관, 도전막(2)으로서 질화티탄막, 절연막(3)으로서 이산화규소막, 피복막(4)으로서 도전성의 크롬막, 촉매물질(6)로서 Co, Fe, Ni, Mo 등이 사용된다. 이하, 다른 소재의 경우도 포함하여 상세하게 설명한다.
- <54> (기관)
- <55> 카본 나노튜브 디바이스를 형성하기 위한 기관(1)으로서는, 디바이스의 종류에 따라서도 다르지만, 카본 나노튜브 합성조건인 600℃이상의 고온에 견딜 수 있는 것을 들 수 있고, 특히 불순물 혼입에 의한 악영향을 피하기 위해서는, 고순도품의 입수가 용이한 실리콘 기관이나 석영 유기기관이 일반적이다. 또한, 절연부(3)를 개재할 필요가 있는 경우는, 실리콘 기관(1) 표면을 산화하고, 산화피막을 형성시킨 것을 사용할 수도 있으며, 카본 나노튜브(7)와 전기적인 접속이 필요한 경우는, 기관(1) 상에 도전성의 층(2)을 가지게 할 수도 있다.
- <56> (촉매담지)
- <57> 이 공정에서는, 기관(1) 상에 기관(1) 수직방향으로 관통하는 간극(5)을 가지는 층(3)을 형성하고, 기관(1)과는 반대측에서 당해 간극(5)을 통하여 1이상의 촉매물질을 공급하여 촉매물질의 공급량을 회석하며, 간극(5)의 보는 방식에 따른 담지량 분포를 가지는 촉매패턴을 형성시킨다.
- <58> 이 기관(1) 수직방향으로 관통하는 간극(5)을 가지는 층(3)으로서는, 통상 100~10000nm의 층이 사용되고, 재질은 상관없지만, 플라즈마 CVD법 등에 의해 기관(1) 상에 용이하게 형성 가능하고, 또한 불산 수용액 에칭 등에 의해 원하는 간극(5)도 용이하게 형성 가능하며, 또 절연성을 가지는 점에서는 이산화규소가 바람직하다.
- <59> 이 기관 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층(3) 이외에, 필요에 따라, 기관(1) 상에 구성되는 다층구조로서는, 기관(1)과 당해 기관 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층(3)의 사이에 설치하는 질화티탄 등의 도전체의 10~1000nm의 층(2)이나, 당해 기관 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층(3) 상에 설치하는 크롬 등의 도전체의 10~1000nm의 층(4)을 스퍼터법에 의해 형성하여 사용하는 것도 가능하다.
- <60> 전자의 도전체층(2)은, 불산 수용액 에칭 시의 에치 스톱층으로서, 또한 촉매와 기관의 확산 방지층으로서 유용하다.
- <61> 후자의 도전체층(4)은, 그 표면에 포토리소그래피를 실시한 후, 에칭에 의해 원하는 크기의 개구부를 형성하고, 당해 개구부를 개재한 에칭에 의해, 원하는 크기의 상기 간극(5)을 가지는 층(3)에 형성시키는 재료로서도 유용하다.
- <62> 구체적으로는, 도 1-1에 나타내는 바와 같이, 열산화막부착 단결정 실리콘 기관(1) 상에 반응성 스퍼터링법에 의해 질화티탄막(2)을 1형성하고, 그 위에 이산화규소막(3)을 플라즈마 CVD법으로 형성하며, 또 금속 크롬막(4)을 스퍼터법으로 형성한다. 이러한 다층 구조체의 크롬막(4) 상에 레지스트제를 도포하여(도시생략), 에칭함으로써 당해 막(4)에 원하는 형상과 크기와 수의 구멍을 오픈한 구조체가 얻어진다.
- <63> 다음에, 이 구멍을 오픈한 구조체에 도 1-2에 나타내는 바와 같이, 불산 수용액 에칭을 실시함으로써, 당해 구멍을 개재하여 도입된 불산 수용액이 이산화규소막(3)과 접촉, 용해하여 이산화규소막 중의 구멍(5)을 오픈하고, 여기에 기관 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층이 완성된다.
- <64> 다음에는, 여기서 완성된 구조체를 마스크로 하고, 기관과 반대측에 설치한 증착원(도시생략)으로부터, 예를 들면 스퍼터법에 의해 촉매물질을 증착하면, 도 1-3에 나타내는 바와 같이, 이산화규소막 중의 구멍(5) 저부의 질화티탄막(2) 표면에 담지량 분포를 가지는 촉매물질의 패턴(6)이 형성된다.
- <65> 촉매물질로서는, 천이금속, 특히 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴 등을 사용할 수 있다. 스퍼터법의 반응조건으로서는, 온도는 상온, 압력은 0.1~10Pa의 범위에서 선택되지만, 기관을 가열해도 된다.
- <66> 스퍼터법에서는, 분자의 평균자유행정에 대해, 스퍼터 캐소드와 마스크의 역할을 하는 금속 크롬막(4)의 사이의 거리를 충분히 길게 하기 때문에, 촉매원자는 다른 원자·분자와 충돌을 반복하고, 크롬막(4)의 구멍에는 모든 각도로부터 입사한다. 한편, 당해 크롬막(4)은 기관 바로 위에 적절한 작은 간격을 가지고 설치되기 때문에, 구멍을 빠져나간 촉매원자는, 다른 원자·분자와 충돌하지 않고, 직선형상으로 비행하여 기관(1) 상에 도착·퇴적

한다.

- <67> 도 1-3에 나타내는 경우는, 이산화규소막 중의 구멍(5) 저부의 질화티탄막(2) 표면에 도착·퇴적한다.
- <68> 이 때, 퇴적속도는, 기관(기관 상에 질화티탄막 등이 설치되어 있는 경우는, 「기관」을 당해 막 표면이라고 한다. 이하동일.) 상의 각 점으로부터의 마스크 구멍의 입체각에 비례하기 때문에, 작은 구멍일수록, 기관-마스크 간 거리가 클수록 퇴적속도는 늦어진다. 일정시간 퇴적을 행함으로써, 기관(1) 상에 당해 통로의 보는 방식에 따른 담지량 분포를 가지는 촉매패턴이 형성된다.
- <69> 또, 마스크 구멍에서 기관으로 비행할 때, 다른 원자·분자와 충돌하는 것과 같은 조건에서는, 촉매물질의 담지량은 확산과정에 지배되지만, 이 경우도 마스크 구멍으로부터 멀어짐에 따라 담지량이 감소하는 패턴을 형성할 수 있기 때문에, 유효한 촉매담지방법이 된다.
- <70> (카본 나노 튜브의 형성)
- <71> 이 공정에서는, 상기 방법에 의해, 촉매물질을 담지한 기관을 사용하고, 화학기상성장법에 의해 카본 나노 튜브를 합성한다. 탄소원으로서, 메탄·아세틸렌 등의 탄화수소, 일산화탄소 및 에탄올·메탄올 등의 알코올을 들 수 있고, 카본 나노 튜브의 품질의 점 및 원료의 취급이 용이하다는 점에서는 알코올의 사용이 바람직하다.
- <72> 또한, 화학기상성장법의 반응조건으로서, 온도는 600℃~1200℃의 범위에서, 압력은 0.001기압~1기압의 범위에서 선택되고, 반응시간은 통상 1초~1시간의 범위이다.
- <73> 카본 나노 튜브의 합성에는, 카본 나노 튜브와 동등한 직경을 가지는 나노입자 촉매가 필요하게 된다. 특히, 우수한 물성을 가짐으로써 주목받고 있는 단층 카본 나노 튜브에서는, 그 직경이 작기 때문에, 1nm정도라는 매우 작은 크기의 나노입자 촉매가 필요하게 된다.
- <74> 그러나, 화학기상성장법에서는 반응온도가 1000℃전후로 고온이기 때문에, 1nm정도의 나노입자 촉매를 기관 상에 준비할 수 있어도, 화학기상성장법의 조건하에서 촉매입자가 표면확산·응집·융합에 의한 조대화를 일으키기 쉽고, 조대화한 촉매입자에서는 이미 단층 카본 나노 튜브의 합성은 어려웠다.
- <75> 촉매입자의 조대화는, 촉매물질이 기관 상을 표면 확산할 수 있을 정도(표면확산길이)에 의해 정해진다고 한다. 즉, 표면확산길이의 범위 내에 있는 촉매물질이 모여 촉매입자를 형성하기 때문에, 이 촉매입자를 형성했을 때에 목적의 크기가 되도록 미리 기관 상에 준비하는 촉매물질의 양을 조정해 두면 된다.
- <76> 그러면, 화학기상성장법의 고온조건 하에서 촉매물질은 표면 확산되고, 직경 1nm정도의 나노입자 촉매를 형성하며, 카본 나노 튜브 원료의 탄화수소나 알코올 등의 탄소원과 반응하여 단층 카본 나노 튜브가 성장한다.
- <77> 그러나, 표면확산길이를 사전에 예측하는 것은 어렵고, 결과로서, 미리 준비해 두어야 할 촉매물질의 담지량도 예측할 수는 없다. 그래서, 담지량을 광범위하게 계통적으로 바꾼 촉매물질의 다수의 샘플(라이브러리)을 이용하는 방법이 유효하게 된다.
- <78> 구체적으로 준비해야 할 라이브러리는, 화학기상성장법의 여러가지 조건이나, 촉매물질 담지의 여러가지 조건에 따라서도 다르지만, 기관 상의 간극을 가지는 층의 두께가 1000nm정도이면, 코발트 촉매에 대해서는, 구멍의 크기를 100~1000nm의 범위에서 수단계로 바꾼 간극의 저부에 얻어지는 다종류의 촉매담지량의 패턴이 최적조건의 탐색에 유효하였다.
- <79> 또, 평가의 수법으로서, 전계방사 주사형 전자현미경에 의한 평면관찰, 현미 라만 산란분광 스펙트럼 등이 있다.
- <80> (카본 나노튜브 디바이스)
- <81> 본 발명의 카본 나노튜브 디바이스는, 기관과, 기관에 접하는 상태에서 기관 수직방향으로 관통하는 간극을 가지는 층과, 그 간극에 면한 기관 표면 상에 간극의 중심으로부터의 거리에 따라 연속적으로 변화하는 수 밀도 분포를 가지는 카본 나노 튜브를 구비한다.
- <82> 이는, 카본 나노 튜브를 성장시킨 기관 상의 촉매패턴과 무관계는 아니다.
- <83> 도 2에 나타내는 바와 같이, 촉매의 담지량분포는, 통상, 간극 저부의 중심위치에서 최대값을 나타내고, 당해 위치로부터의 거리가 커지면 감소한다.
- <84> 한편, 촉매 상에 성장하는 카본 나노 튜브, 특히 단층 카본 나노 튜브의 수는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 촉



매의 담지량에 의해 수 밀도를 제어할 수 있다. 이 특징은, 디바이스로서도 변함은 없다.

- <85> 또한, 모든 동형의 복수의 간극이 오픈된 층을 사용하여 담지량분포가 완전히 동일한 촉매물질의 패턴을 다수 형성한 경우는, 간극의 저부에 성장하는 카본 나노 튜브의 수 밀도 분포 패턴도 동일하게 된다. 구멍마다의 퇴적속도에 변화를 부여함으로써, 담지량분포가 다른 촉매물질의 패턴을 복수중 형성하면, 기관 상에 성장하는 카본 나노 튜브의 수 밀도 분포 패턴도 이에 따라 복수중이 된다.
- <86> 또, 상술한 바와 같이, 피복막(4)을 설치하고 그 개구부와 구멍(5)을 개재하여 카본 나노 튜브를 형성하는 수법과, 피복막(4)을 설치하지 않고 구멍(5)만을 개재하여 카본 나노 튜브를 형성하는 수법의 2종류의 수법이 있다.
- <87> 전자의 경우, 촉매담지량의 분포 및 카본 나노 튜브의 수 밀도 분포 패턴에 크게 영향을 주는 지배적인 파라미터는, 피복막(4)의 개구부의 형상·크기·피복막(4)의 두께이다.
- <88> 한편, 후자의 경우는, 구멍(5) 그 자체의 형상·크기·절연막(3)에 대한 구멍(5)의 크기가 촉매담지량의 분포 및 카본 나노 튜브의 수 밀도 분포 패턴에 크게 영향을 주는 지배적인 파라미터가 된다.
- <89> 본 발명의 카본 나노튜브 디바이스는, 도 3의 전계방사 주사형 전자현미경에 의한 평면관찰결과가 나타내는 바와 같이, 촉매물질의 담지량에 따라 기관 상에 성장하는 단층 카본 나노 튜브의 수분포 뿐만 아니라, 다수 성장한 단층 카본 나노 튜브 속(東)의 굵기, 영김상태 등도 다양하게 변화한다. 그러나, 이 다양성은, 카본 나노튜브 디바이스의 용도에 대응할 때에 간과할 수 없는 현상이다.
- <90> 예를 들면, 카본 나노 튜브가 패턴 중심부에서 가장 조밀하게 성장하도록, 촉매물질의 퇴적 시에 담지량을 적절한 범위 내에 조정하면, 패턴 중심부에서 형성된 카본 나노 튜브가 얇고, 기관면내방향이 아니라 기관 수직방향으로 카본 나노 튜브를 성장시키며, 바늘과 같은 형상을 한 디바이스로 만들 수 있다. 카본 나노 튜브의 선단은 예리하기 때문에, 미리 기관 표면 상에 도전성의 층을 형성해 둬으로써, 카본 나노 튜브와의 전기적인 접촉을 얻을 수 있고, 또한 간극이 오픈된 층을 절연체로 하고 그 위에 도전성의 전극을 붙임으로써, 전계방출 전자원을 만들 수 있다. 한편, 간극이 오픈된 층을 제거함으로써, 주사 프로브 현미경의 탐침이나 기록 디바이스에서의 정보의 판독/기입장치에 이용할 수 있다.
- <91> (카본 나노튜브 디바이스 및 그 제조방법)
- <92> 도 1은, 카본 나노튜브 디바이스의 제조방법을 설명한 도면이다. 열산화막 부착 단결정 실리콘 기관(1) 상에 반응성 스퍼터링법에 의해 질화티탄막(2)을 10nm형성하고, 그 위에 이산화규소막(3)을 플라즈마 CVD법으로 1000nm형성하며, 또 금속 크롬막(4)을 스퍼터법으로 100nm형성한다. 그 위에 레지스트층을 도포하고, 포토리소그래피에 의해 200nm의 구멍을 형성, 그 구멍을 개재하여 크롬막을 115nm 에칭함으로써, 크롬막 중에 상부가 430nm, 하부가 315nm의 개구를 가지는 구멍을 오픈할 수 있다(도 1-1).
- <93> 다음에, 불산 수용액에 의해, 크롬막 중의 구멍을 개재하여 이산화규소막을 등방 에칭하고, 이산화규소막 중에 구멍(5)을 오픈한다. 이 때, 질화티탄은 불산 수용액에 용해되지 않기 때문에, 에치 스톱층으로서 작동함과 동시에, 그 표면을 부분적으로 노출시킬 수 있다(도 1-2).
- <94> 그 후, 스퍼터링법에 의해 금속 코발트를 퇴적시키면, 크롬막 중의 구멍이 마스크 구멍으로서 작동하고, 코발트의 퇴적속도가 억제되기 때문에, 저부의 질화티탄 표면에 담지량 분포를 가지는 코발트 원자의 패턴(6)을 형성시킬 수 있다(도 1-3).
- <95> 또, 알코올 증기를 원료에 화학기상성장법을 행하면, 화학기상성장법의 조건인 800℃정도의 고온에 의해, 코발트 원자가 질화티탄 표면을 확산하고, 코발트의 담지량 분포에 따른 크기의 코발트 나노입자가 자발적으로 형성된다.
- <96> 이 때, 질화티탄층은 5~10nm의 결정입경을 가진 다결정구조를 취하고 있고, 그 결정입계에 선택적으로 나노입자가 형성됨으로써, 나노입자를 고밀도로 형성하는 주형으로서 기능한다.
- <97> 이 코발트 나노입자를 촉매로서 카본 나노 튜브가 성장하는데, 나노입자의 크기·수 밀도 분포에 따라, 코발트 촉매 패턴의 중심부에서 고밀도로, 주변부에서 저밀도로 형성된다. 중심부의 카본 나노 튜브는 서로 얽힘으로써, 기관면내방향으로 성장할 수 없어서 기관 수직방향으로 성장하고, 이에 의해 카본 나노 튜브의 다발로 이루어진 가지형상의 구조(7)를 만들 수 있다(도 1-4).
- <98> 도 1-4의 구조는, 카본 나노 튜브의 가지(7)의 배열에 대해, 저면에서 질화티탄층(2)에 의해 전기적인 콘택트가 취해지고, 한편, 그 상부에 구멍이 오픈된 크롬막(4)을 가진다. 크롬막도 도전성이고, 질화티탄층과는 이산화규

소층에 의해 절연성이 유지된다.

- <99> 양쪽의 전극 사이에 전압을 인가함으로써, 카본 나노 튜브의 가시(7)로부터 전자를 효율적으로 전계방출시킬 수 있다. 이 디바이스는, 전계방출 디스플레이의 전극으로서 유용하고, 이 제작방법은 전계방출 전자원의 간편한 제작공정이다.
- <100> (디바이스를 만드는 데에 적합한 촉매패턴)
- <101> 도 2는, 도 1의 디바이스를 만드는 데에 적합한 코발트 촉매패턴을 정량적으로 나타낸 것이다. 5nm~10nm의 결정 입경을 가지는 질화티탄 표면의 결정입계에 1nm정도의 코발트 나노입자가 자발적으로 형성되기 위해서는, 0.02nm~0.1nm의 평균 막두께를 가지고 있을 필요가 있다.
- <102> 도 1의 디바이스 구조에 의해, 질화티탄 표면에 도 2의 코발트 퇴적량 분포를 부여할 수 있기 때문에, 마스크의 외측에서 5nm가 되도록 코발트를 퇴적시킴으로써, 패턴 중심부의 코발트 평균 막두께를 약 0.08nm로 할 수 있다.
- <103> 한편, 패턴의 중심에서 1 $\mu$ m정도 떨어지면, 코발트의 막두께가 급격하게 감소하고, 카본 나노 튜브의 성장에 적합한 코발트 나노입자 촉매의 수가 급격하게 감소한다. 카본 나노 튜브가 코발트 촉매패턴 중심부에서 고밀도로 형성되기 때문에, 중심부로부터 카본 나노 튜브가 얽히기 시작하고, 수직방향으로 성장한 가시형상의 구조물을 만들 수 있다.
- <104> (수직방향에의 선택적 성장)
- <105> 도 3은, 화학기상성장법에 의해 형성한 단층 카본 나노 튜브를 전계방사 주사형 전자현미경에 의해 상방에서 본 사진이다. 반응조건은 800 $^{\circ}$ C, 반응가스는 순에탄올 증기, 반응압력 1.3kPa, 반응시간 10min이다.
- <106> 본 도면 상방은, 코발트 평균 막두께 0.08nm의 개소의 사진으로서, 단층 카본 나노 튜브가 고밀도로 형성되고, 다발형상으로 뭉과 동시에, 다발끼리가 더 얽혀 있다. 성장을 더 계속하면, 기판면내방향으로는 성장할 수 없기 때문에, 기판 수직방향으로 선택적으로 성장시킬 수 있다.
- <107> 한편, 본 도면 하방은, 코발트 평균 막두께 0.04nm의 개소의 사진으로서, 단층 카본 나노 튜브가 드문드문 생성되어 있기 때문에, 서로 다발을 형성하지 않고, 거의 독립으로 존재한다. 그 때문에, 성장을 더 계속해도, 기판과의 사이에 작동하는 반데르발스 힘에 의해, 기판으로부터 떨어지지 않고 면내방향으로 성장을 계속하고, 기판 수직방향으로 연장되지 않는다.
- <108> 이와 같이, 코발트 평균 막두께를 제어함으로써, 코발트 촉매 패턴 중심부에서만 카본 나노 튜브를 기판 수직방향으로 성장시킬 수 있다. 또, 가시의 선단에는 서로 얽힌 카본 나노 튜브가 남지만, 플라즈마 에칭에 의해 얽힌 개소를 제거할 수 있기 때문에, 독립한 카본 나노 튜브의 단부를 선단에 꺼낼 수 있다.
- <109> (실시예 2)
- <110> 도 4는, 상기 실시형태의 변형예를 나타내는 설명도이다. 이하, 본 도면을 참조하여 설명한다. 본 실시형태에 관한 카본 나노튜브 디바이스는, 기판(1) 상에 도전막(2)이 형성되고, 그 위에 절연막(3)이 형성되며, 그 위에 피복막(4)이 형성되어 있다. 여기서, 구멍(5)은 절연막(3)과 도전막(2)의 양방을 침식하고 있고, 기판(1)이 구멍(5)에 대해 노출되어 있다.
- <111> 또한, 제조과정에서는 촉매물질(6)이 사용됨과 동시에, 구멍(5)에 대해 노출된 도전막(2)으로부터 피복막(4)의 작은 개구부로 향하여 가시형상의 단층 카본 나노 튜브 집합체(7)가 연장되어 있다.
- <112> 대표적인 소재로서는, 기판(1)으로서 산화막부착 실리콘 기판, 도전막(2)으로서 Mo막(Mo, W 등), 절연막(3)으로서 이산화규소막, 피복막(4)으로서 도전성의 크롬막, 촉매물질(6)로서 Co, Fe, Ni, Mo 등이 사용된다.
- <113> 상기 실시형태에서는, 질화티탄막(2)이 단결정 실리콘 기판(1)과 이산화규소막(3)을 완전히 격리하고 있었지만, 본 실시형태에서는, 구멍(5)의 형성을 더 진행하여 질화티탄막(2)도 침식시키고, 단결정 실리콘기판(1)의 표면을 노출시키고 나서, 거기에 가시형상의 구조(7)를 형성하는 것이다.
- <114> 이하, 제조공정에 대해서 설명한다.
- <115> 우선, 산화막부착 실리콘기판(1) 상에 스퍼터법 등으로 막두께 100nm(10~1000nm)의 Mo막(2)을 형성한다.
- <116> 다음에, Mo막(2) 상에 플라즈마 CVD법 등으로 막두께 1000nm(100~10000nm)의 이산화규소막(3)을 형성한다.

- <117>      또, 이산화규소막(3) 상에 스퍼터법 등으로 막두께 100nm(10~1000nm)의 크롬막(4)을 형성한다.
- <118>      그리고, 포토리소그래피에 의해 크롬막(4) 중에 개구부를 형성한다.
- <119>      다음에, 크롬막(4) 중의 개구부로부터의 불산 수용액에 의한 에칭으로 이산화규소막(3)에 구멍(5)을 형성한다. 이 때, Mo막(2)이 에치 스톱으로서 작동한다.
- <120>      또, 크롬막(4) 중의 개구부와 이산화규소막(3) 중의 구멍(5)으로부터 과산화수소물에 의한 에칭으로 Mo막(2)을 침식시키고, 기관(1)을 구멍(5)에 노출시킨다.
- <121>      이와 같이 하여, 크롬막(4)의 개구부 및 구멍(5)을 개재하여 기관(1)이 노출되기 때문에, 이들을 개재하여 스퍼터법 등에 의해 Mo, Co 등을 촉매물질(6)로서 공급하면, 크롬막(4)의 개구부에 대항하는 부분이 정상이 되고, 거기에서 완만하게 높이가 낮아지도록 촉매물질(6)의 산형 형상이 형성된다.
- <122>      이와 같이, 촉매물질(6)을 산화막부착 실리콘 기관(1) 상에 직접 담지하면, 촉매(6)와 도전막(2)의 합금화를 막을 수 있고, 촉매활성이 열화되지 않는 장점이 있다.
- <123>      또, 크롬막(4)의 개구부 및 구멍(5)을 개재하여 알코올 등의 탄소원을 공급한다. 그러면, 촉매(6)에 의한 화학 기상성장법으로 단층 카본 나노 튜브가 생성되고, 기관(1)의 구멍(5)에 면한 표면 상에 가시형상의 단층 카본 나노 튜브 집합체(7)가 형성된다. 단층 카본 나노 튜브 집합체(7)와 Mo막(2)은, Mo막(2) 중의 구멍(5)의 측면에서의 접촉에 의해 전기적 도통을 확보할 수 있다.
- <124>      이러한 수법을 채용하여 제조된 카본 나노튜브 디바이스는, 실제의 전계방출 전자원으로서 이용한 경우에 성능이 향상하는 것을 알 수 있다.
- <125>      (실시에 3)
- <126>      도 5는, 상기 실시형태의 변형예를 나타내는 설명도이다. 본 실시형태에 관한 카본 나노튜브 디바이스는, 기관(1) 상에 도전막(2)이 형성되고, 그 위에 구멍(5)이 설치된 절연막(3)이 형성되며, 그 위에 피복막(4)이 형성되어 있다. 또한, 제조과정에서는 촉매물질(6)이 사용됨과 동시에, 구멍(5)에 대해 노출된 도전막(2)으로부터 피복막(4)의 작은 개구부로 향하여 가시형상의 단층 카본 나노 튜브 집합체(7)가 연장되어 있다.
- <127>      대표적인 소재로서는, 기관(1)으로서 산화막부착 실리콘 기관, 도전막(2)으로서 Mo막(Mo, W 등), 절연막(3)으로서 이산화규소막, 피복막(4)으로서 도전성의 크롬막, 촉매물질(6)로서 이산화규소와 Co, Fe, Ni, Mo 등이 사용된다.
- <128>      본 실시형태의 대부분은, 도 1에 나타내는 실시형태와 동일하지만, 이하의 점이 다르다. 즉, 이산화규소막(3) 중에 구멍(5)을 오픈한 후(도 5-2), 절연성 재료를 구멍(5) 저부에 뿌리고 나서, 스퍼터링법에 의해 금속 코발트를 퇴적시키고, 코발트 원자의 패턴(6)을 형성하는 것이다(도 5-3). 이하, 상세하게 설명한다.
- <129>      우선, 산화막부착 실리콘 기관(1) 상에 스퍼터법 등으로 막두께 100nm(10~1000nm)의 Mo막(2)을 형성한다.
- <130>      다음에, Mo막(2) 상에 플라즈마 CVD법 등으로 막두께 1000nm(100~10000nm)의 이산화규소막(3)을 형성한다.
- <131>      또, 이산화규소막(3) 상에 스퍼터법 등으로 막두께 100nm(10~1000nm)의 크롬막(4)을 형성한다.
- <132>      그리고, 포토리소그래피에 의해 크롬막(4) 중에 개구부를 형성한다.
- <133>      다음에, 크롬막(4) 중의 개구부로부터의 불산 수용액에 의한 에칭으로 이산화규소막(3)에 구멍(5)을 형성한다. 이 때, Mo막(2)이 에치 스톱으로서 작동한다.
- <134>      다음에, 크롬막(4)의 개구부 및 구멍(5)을 통하여, 스퍼터법 등에 의해 촉매담체물질(이산화규소 내지 산화알루미늄, 산화마그네슘 등)을 공급한 후에, 촉매물질(Mo 및 Co)을 더 공급한다. 이에 의해, 기관(1)의 구멍(5)에 면한 표면 상에, 산형상의 분포를 부여하여 촉매담체 및 촉매(6)가 담지된다.
- <135>      촉매담체의 두께가 0.3~3nm로 얇을 때는, 담체물질이 불연속막을 형성한다. 즉, 촉매담체가 Mo막(2)의 구멍(5)에 노출된 면을 전부 덮는 것은 아니고, 면의 일부는 그대로 구멍(5)에 노출되고, 면의 일부는 촉매담체에 의해 감추어진다는 상황이 된다. 이와 같이 하면, 담체물질 상에서 촉매는 도전막(2)과의 합금화에 의한 실활(失活)을 막을 수 있다.
- <136>      또, 크롬막(4)의 개구부 및 구멍(5)을 통하여 알코올 등의 탄소원을 공급하면, 촉매(6)에 의한 화학기상성장법으로 단층 카본 나노 튜브가 생성되고, Mo막(2)의 구멍(5)에 면한 표면 상에 가시형상의 단층 카본 나노 튜브

집합체(7)가 형성된다.

- <137> 이 경우, 단층 카본 나노 튜브(7)는, Mo막(2)의 구멍(5)에의 노출면 중에서 담체물질에 감추어지지 않는 부분에 접한다. 따라서, 촉매담체의 간극을 거쳐 도전막(2)과 전기적으로 접속할 수 있다. 최종적으로는, 본 실시형태의 카본 나노튜브 디바이스에서는, 단층 카본 나노 튜브(7)와 Mo막(2)의 사이의 일부에 촉매담체가 존재하게 된다.
- <138> 이와 같이 작업을 진행시킴으로써, 카본 나노튜브 디바이스를 제조할 수 있다.
- <139> 본원에 대해서는, 일본국 특허출원 2004-219371에 기초하는 우선권을 주장한다. 그리고, 지정국의 국내법령이 허용하는 한, 당해 기초출원의 내용을 본원에 도입하는 것으로 한다.

**산업상 이용 가능성**

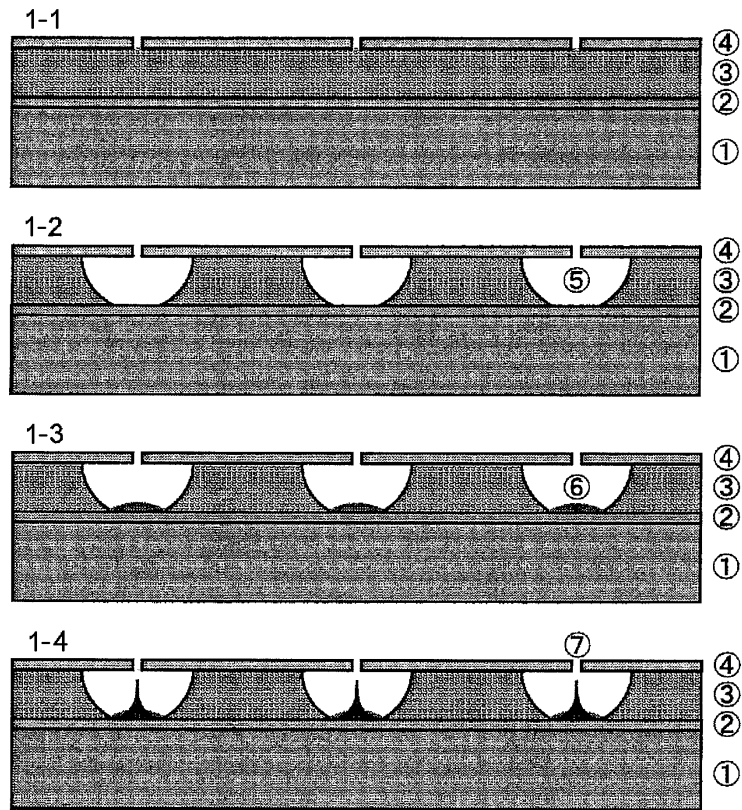
- <140> 상기와 같이, 본 발명에 의하면, 촉매물질이 불순물로서 혼입하는 양이 적은 카본 나노튜브 디바이스 및 촉매담 제조건을 효율적으로 탐색하여 당해 카본 나노튜브 디바이스를 제조하는 제조방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

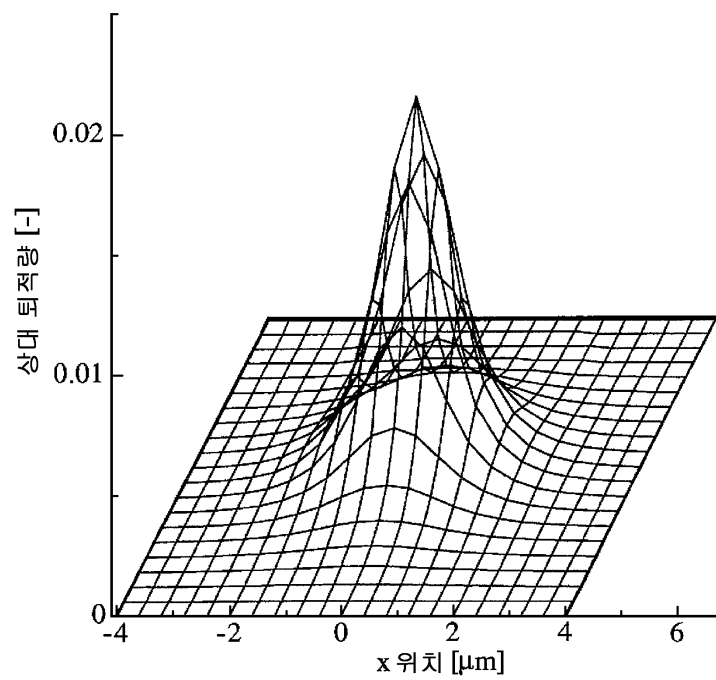
- <34> 도 1은 카본 나노튜브 디바이스의 제조공정을 나타내는 개념도이다.
- <35> 도 2는 촉매 퇴적량의 분포를 나타내는 분포도이다.
- <36> 도 3은 카본 나노 튜브의 전계방사 주사형 전자현미경에 의한 평면관찰결과를 나타내는 설명도이다.
- <37> 도 4는 카본 나노튜브 디바이스의 제조공정을 나타내는 개념도이다.
- <38> 도 5는 카본 나노튜브 디바이스의 제조공정을 나타내는 개념도이다.
- <39> <부호의 설명>
- <40> 1 : 기관
- <41> 2 : 도전막
- <42> 3 : 절연막
- <43> 4 : 피복막
- <44> 5 : 구멍
- <45> 6 : 촉매물질
- <46> 7 : 가시형상의 카본 나노 튜브 집합체

도면

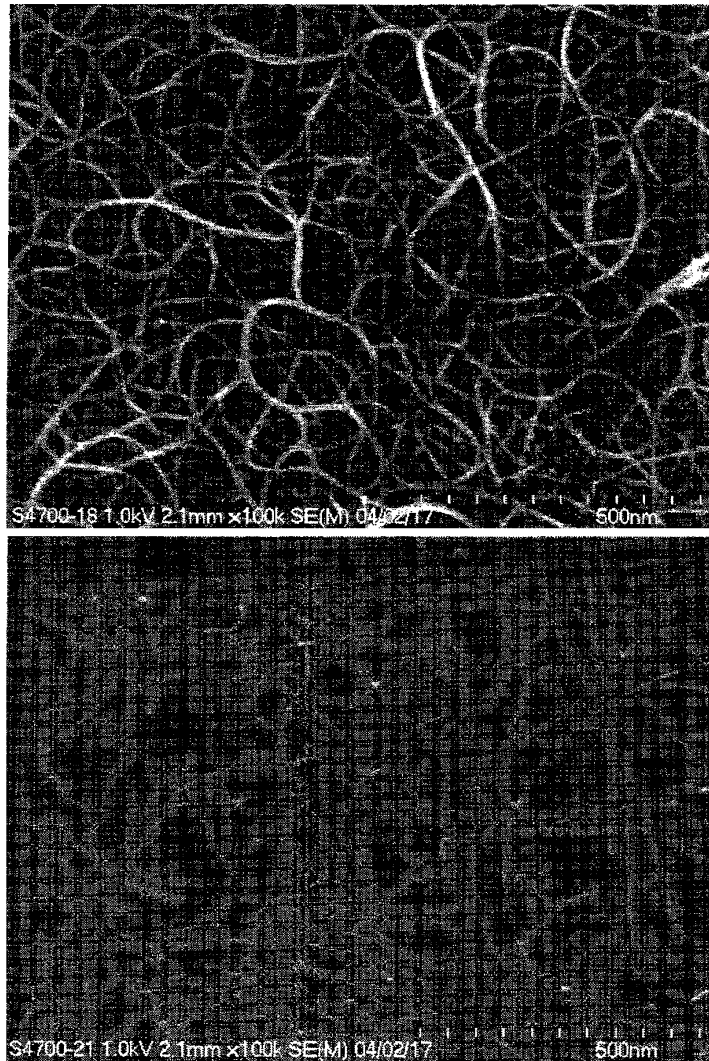
도면1



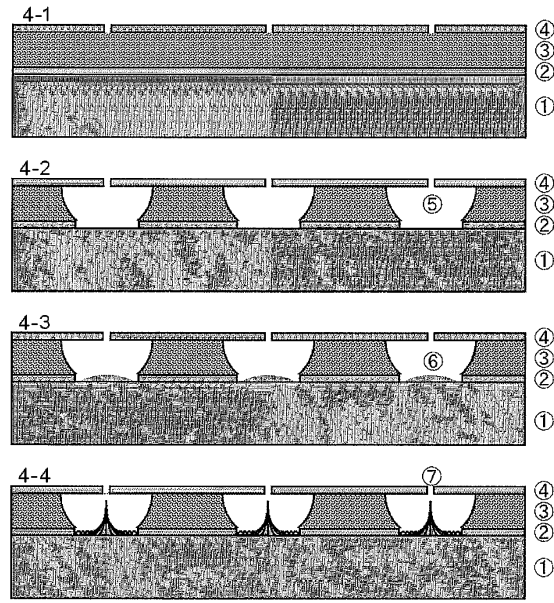
도면2



도면3



도면4



도면5

