

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ H01J 1/30	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년07월22일 10-0503123 2005년07월14일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0086799 2002년12월30일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0060253 2004년07월06일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자	한국화학연구원 대전 유성구 장동 100번지
(72) 발명자	류호진 대전광역시유성구도룡동397-36 김광식 충청북도청원군남일면송암1구226번지
(74) 대리인	위정호 장성구

심사관 : 이정재

(54) 플라즈마 화학기상증착법을 이용한 열린 구조탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법

요약

본 발명은 전계방출 표시소자(FED: field emission display)의 탄소나노튜브 전계방출자(field emitter)의 제조방법에 관한 것으로서, 탄소나노튜브의 성장시간을 종래기술에 비해 장시간 동안 수행함으로써, 수직으로 배향된 탄소나노튜브를 합성함과 동시에 합성된 탄소나노튜브의 끝부분에 존재하는 금속 팁의 오픈(open) 및 정제를 간단히 일회 공정으로 수행할 수 있는 본 발명에 따라 제조된 오픈 구조를 갖는 수직 배향된 탄소나노튜브는, 낮은 인가전압에서도 전자의 방출이 용이하므로 저전압 및 고전류의 각종 표시소자를 경제적으로 제조할 수 있다.

대표도

도 2a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 제조하기 위한 플라즈마 화학기상증착 장치의 개략적인 모식도이고,

도 2a 및 2b는 각각 본 발명의 실시예 1에 따라 장시간 동안 성장된, 끝단의 금속 팁이 제거된 탄소나노튜브의 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 사진이고,

도 3a, 3b 및 3c는 각각 본 발명의 실시예 1에 따라 형성된, 직경 및 길이가 균일하게 수직배향된 탄소나노튜브의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이고,

도 4는 본 발명의 비교실시예 1에 따라 단시간 동안 성장된, 끝단에 금속 팁이 부착되어 있는 탄소나노튜브의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

※도면의 주요 부분에 대한 설명

1: 원료가스 5: 바이어스발생공급장치

2: 촉매가스 6: 탄소나노튜브

3: 저항가열부 7: 가열블록

4: 열발생공급장치

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전계방출 표시소자의 탄소나노튜브 전계방출자의 제조에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 수직으로 배향된 탄소나노튜브를 열린 구조(open-structure)로 형성함과 동시에 정제 및 금속 팁 제거공정이 일회공정으로 수행될 수 있는 전계방출 표시소자의 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브(carbon nanotube)는 일반적으로 한 개의 탄소원자에 3개의 다른 탄소원자가 결합되어 육각형 벌집무늬 모양의 실린더 형태로 형성된 물질을 말하며, 직경이 보통 수 내지 수백 나노미터(nanometer)이고 길이가 10 μm 정도인 것으로 알려져 있다. 이러한 탄소나노튜브는 외벽이 육방정 구조의 탄소가 결합된 흑연으로 구성되는데, 이 한 개의 흑연(C) 층이 한 겹이나 또는 여러 겹이나에 따라 단일벽 탄소 나노튜브(single-walled carbon nanotube; SWCNT) 또는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT)로 구분되며, 특히 상기 단일벽 탄소나노튜브가 다발(bundle) 형태로 형성된 경우에는 다발형 단일벽 탄소나노튜브로 구분된다. 이와 같은 흑연층의 형성 구조에 따라 상기 탄소나노튜브는 전기적 도체 또는 반도체의 특성을 가질 수 있다.

또한 상기 탄소나노튜브는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성, 균일한 기공 분포, 높은 기계적 강도 및 화학적으로 안정한 특성을 갖고 있는 물질로 알려져 있어, 전자, 에너지, 정보산업 등에서 그 응용이 다양한 각도로 적용될 가능성이 있으나, 제조상 어려움 및 높은 제조 비용으로 인해 산업분야에서 실질적인 응용은 아직 미흡한 편이다.

이러한 적용분야 중에서, 전계방출형 표시소자(field emission display)의 전계방출자(field emitter)로서 상기 탄소나노튜브를 적용하는 연구가 지속되고 있는 가운데, 상기 탄소나노튜브의 합성에 관한 방법 및 이를 실현시키기 위한 여러 장치들, 예를 들면 플라즈마 화학 기상증착장치, 아크방전장치, 레이저 증착장치, 열화학 기상증착장치 등이 제안되고 있다.

상기 플라즈마에 의한 화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브의 합성방법으로서, 문헌[김(K. S. Kim) 외, field emission characteristics of CNTs synthesized by ICPHFVCD and ICPCVD techniques, Journal of materials science, 13, p589, 2002]에 전이금속인 니켈 촉매를 유리기판 위에 얇게 덮고 탄화수소계열 가스와의 혼합가스로서 암모니아, 수소 등을 주입함에 따라 상기 유리기판 위에 탄소나노튜브를 수직으로 성장시키는 기술이 개시되어 있다.

그러나, 상기한 방법들을 이용하여 탄소나노튜브를 합성할 경우에, 탄소질 나노입자 또는 비정질 탄소와 같은 불순물이 함께 생성되는 문제점이 있다. 이러한 불순물들은 육방정 구조의 탄소가 결합된 흑연층으로 구성된 상기 탄소나노튜브의 외벽에 다량 존재하는데, 이들 불순물로 인해 탄소나노튜브의 합성중 원료가스와 촉매가스들과의 불안정한 반응이 일어남에 따라 결합이 발생하고, 또한 탄소나노튜브 끝단(end)에 금속 팁이 존재함에 따라, 상부의 팁 부분에서 형태적 결함(topological defects)이 발생한다. 이에 따라, 상술된 탄소나노튜브의 합성에서는 불순물과 결합이 항시 존재하므로, 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 표시소자에 적용하기 위해서는 탄소나노튜브를 합성한 후, 또는 이의 합성중에, 불순물들을 제거하는 정제 공정이나 또는 끝단의 금속 팁을 제거하는 공정을 반드시 필요로 한다.

이러한 불순물 또는 금속 팁을 제거하기 위한 공정으로서, 산소 분위기에서 열처리하거나 플라즈마 분위기에서 탄소나노튜브를 성장시킨 후에 다시 플라즈마 처리하는 방법이 제시된 바 있다. 예를 들면, 미국특허 제6,331,209호에는 성장된 탄소나노튜브를 정제하기 위하여 플라즈마 식각(etching) 공정을 수행하고 이러한 탄소나노튜브의 성장 및 정제를 반복하는 기술을 개시하고 있다. 또한 고온에서 산소 또는 암모니아 가스를 증착시키는 열화학적 증착법을 이용하여 증착시간 및 가스의 유량에 의존한 산화 또는 식각을 통해 탄소나노튜브를 표면 처리하는 방법, 수직 성장된 탄소나노튜브에 레이저 빔(beam)을 주사하여 물리적인 힘으로 팁을 제거하는 레이저 주사법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 불순물 제거를 위한 정제 공정에는 효과적이거나 금속 팁의 제거에는 효과적이지 못하고, 탄소나노튜브의 성장 후에 끝단을 열린 구조로 형성시켜야 하며 또한 정제를 위해 상기 합성 공정과는 상이한 공정, 예를 들면 고온에서 장시간 유지하거나 물리적인 힘을 가하는 공정 등 탄소나노튜브의 합성 공정과는 상이한 별도의 공정을 필요로 하며, 이러한 다단계 공정으로 인한 경제적인 문제점이 있었다.

이에 본 발명자들은 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 전계방출 표시소자용 전계방출자로서의 탄소나노튜브를 합성함에 있어서, 불순물 및 팁을 간단하고 효과적으로 제거할 수 있는 탄소나노튜브의 제조방법을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 플라즈마 화학기상증착법을 이용한 전계방출 표시소자용 전계방출자로서 최적화된 구조를 갖는 탄소나노튜브의 효과적인 제조방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조함에 있어서, 반응 챔버(chamber) 내에 놓여진 기판 상에 박막을 형성하기 위한 원료가스를 상기 기판의 주변 부위로부터 중심 부위로 10 내지 60sccm의 유량으로 균일하게 공급하고;

상기 원료가스를 열분해시키기 위해 반응 챔버의 온도를 500 내지 580℃의 범위로 가온시키고;

상기 챔버 내부의 압력을 조정하기 위하여 상기 원료가스와는 별도로 촉매가스를 공급하며, 이때 원료가스와 촉매가스의 유량비가 1:3 내지 1:7의 범위로 공급하고;

상기 챔버 내에 유도결합형 플라즈마인 100 내지 200W 범위의 고주파 전력을 인가하고, 상기 기판 이면에 직류바이어스 전력을 50 내지 100W 범위로 인가함으로써 상기 원료가스 및 촉매가스를 플라즈마 상태로 조성하고; 그리고

상기 기판 상에 탄소나노튜브 박막을 수직 배향시키기 위해 상기 생성된 플라즈마 상태의 원료가스를 15 내지 30분 동안 상기 기판 상에 증착 및 성장시키는 것을 포함하는, 열린 구조 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법을 제공한다.

이하 본 발명을 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 사용되는 원료가스로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용될 수 있는 원료가스가 모두 사용될 수 있으며, 대표적인 예로는 아세틸렌, 메탄, 일산화탄소 등이 포함되며, 촉매가스로는 암모니아, 수소 등이 사용될 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 상기 기판은, 유리기판위에 금속 전도층, 예를 들면 크롬을 50 내지 300Å, 바람직하게는 200Å의 두께로 증착시키고, 촉매금속, 예를 들면 니켈을 100 내지 700Å의 두께로 증착시켜 제조된 것이 바람직하다. 또한 크롬 및 니켈이 증착된 기판을 1 내지 3 mmHg 범위의 공정 압력에서 100 내지 150 sccm의 속도로 공급되는 암모니아를 이용하여 1 내지 7분 동안 유도결합형 플라즈마로 니켈의 표면을 식각한다. 이렇게 식각 공정을 거친 니켈의 표면은 그 유량 및 식각 시간에 따라 원하는 결정립 크기와 밀도의 변화를 나타낼 수 있다.

상기 원료가스와 촉매가스의 유량비는 1:3 내지 1:7의 범위로 공급하는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 내부의 플라즈마 밀도의 변화나 전자 이온군의 이동 속도 등의 변화를 초래하게 되어 탄소나노튜브의 수직 배향이 잘 이루어지지 않는 문제점이 있으며, 또한 합성 반응동안 산화 환원 반응비의 조절이 어려워지므로 챔버 내부의 분압 및 성장 범위에 맞추어 제어하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 전계방출 표시소자용 전계방출자에 있어서, 전자들이 탄소나노튜브의 끝단에서 주로 방출되므로 합성될 탄소나노튜브들은 그들이 성장하는 기판상에 수직으로 배향되도록 하는 것이 바람직하며, 이와 같이 탄소나노튜브를 수직 배향시키기 위해 직류 바이어스(bias)를 이용한다.

본 발명에서는 종래기술에서와 같이 탄소나노튜브 합성 및 성장시 발생하는 불순물들을 제거하기 위한 정제공정이 상기 합성공정과 별도의 공정으로 수행되지 않으며, 탄소나노튜브의 합성을 비교적 장시간, 예를 들면 15 내지 30분 동안 진행함에 따라 불순물들의 각기 다른 식각 특성을 이용하여 합성공정과 동시에 정제 공정 및 금속 팁 제거 공정이 수행될 수 있으며, 이에 따라 별도의 정제 공정을 필요로 하지 않는다.

또한 본 발명에서는 저항 가열부(W-filament)로 공급되는 원료가스의 열분해 효과로 인해, 반응기내의 온도가 500 내지 580℃의 비교적 저온 범위에서도 유리기판 위에 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있다. 또한 상기 직류 바이어스에 의한 플라즈마 및 장치 상부에 위치한 유도결합형 플라즈마에 의해, 탄소나노튜브의 성장 공정 진행중 금속 팁과 탄소나노튜브의 부식 특성의 차이를 이용하여 상기 금속 팁을 연속으로 식각 및 제거할 수 있다. 즉 본 발명에서 사용될 수 있는, 상기 직류 바이어스 및 저항 가열부를 포함하는 유도결합형 플라즈마 화학 기상 증착장치는 500 내지 580℃ 범위의 저온에서 우수한 성능을 갖는 탄소나노튜브 전계방출자를 수직으로 배향하는데 있어 효과적이다.

도 1은 플라즈마 화학기상증착 장치의 개략적인 모식도이다. 도 1에 도시된 장치를 이용하여, 본 발명에 따른 유도결합형 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브 전계방출자를 형성하기 위한 방법으로서 바람직한 구체에는 다음과 같다:

반응 챔버(chamber) 내에 놓여진 기판 상에 박막을 형성하기 위한 원료가스(1)를 다수개의 관통공이 형성된 가스제공부를 통하여 상기 기판의 주변 부위로부터 중심 부위로 균일하게 제공하며, 상기 원료가스(1)가 제공되는 경로 상에 위치한 저항가열부(3)에 열발생공급장치(4)를 통해 전력을 인가하여 전기적 저항에 의한 열 분위기를 조성함으로써 상기 원료가스(1)를 열 분해시킨다. 상기 원료가스와 별도로 촉매가스(2)를 제공하여 상기 챔버 내부의 압력을 조정한다. 이어서, 상기 챔버 상에 존재하는 플라즈마 발생부에 고주파 전력을 인가하고, 상기 기판을 가열하는 가열블록(7)의 이면에 바이어스발생공급장치(5)로부터 바이어스 전력을 인가함으로써 상기 원료가스(1) 및 촉매가스(2)를 플라즈마 상태로 조성하고, 상기 플라즈마 상태의 원료가스를 상기 기판 상에 증착하여 상기 기판 상에 수직으로 배향된 탄소나노튜브 박막(6)을 형성한다. 이때, 탄소나노튜브의 증착 및 성장 공정을 비교적 장시간, 예를 들면 15 내지 30분 동안 수행함에 따라, 정제 및 금속 팁 제거 공정이 일회공정으로 동시에 수행될 수 있어, 경제적이고 효과적인 본 발명에 따른 열린 구조의 탄소나노튜브 전계방출자를 제조할 수 있다.

상기 박막 형성 공정에 있어서, 반응 챔버내의 온도는 500 내지 580℃의 온도로 유지되는 것이 바람직하며, 상기 온도가 580℃ 보다 높은 경우에는 유리기판이 변형될 수 있으므로 전계방출 표시소자의 탄소나노튜브 박막 형성이 용이하지 못하고, 500℃ 보다 낮은 경우에는 탄화계열 가스의 분해가 잘 이루어지지 않아 탄소나노튜브의 성장이 어려워진다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 제조방법은 탄소나노튜브의 수직 배향 및 성장 시간의 효과적인 조절에 따라 탄소나노튜브의 성장, 불순물의 제거 및 정제, 및 끝단의 금속 팁 제거 공정이 일회의 공정에 의해 수행될 수 있어, 효과적이며 경제적으로 유리하다.

이하 본 발명을 하기 실시 예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

유리기판상에 전도층인 크롬을 200Å의 두께로 증착시키고 그 위에 촉매로서 전이금속인 니켈을 100 내지 700Å의 두께로 증착한 시료를 기체로 사용하였다. 진공 챔버의 초기 진공을 10⁻⁶mmHg으로 유지시키고 온도를 500 내지 580℃의 범위로 유지시켰다. 증착된 니켈의 표면에 탄소나노튜브를 성장시킴에 있어서, 결정립 크기 및 밀도의 조절을 위해 공정 압력을 1 내지 3 mmHg으로 하고, 암모니아를 120sccm의 속도로 공급하면서 1 내지 7분 동안 유도결합형 플라즈마를 이용하여 니켈의 표면을 식각하였다. 반응기의 온도를 500 내지 580℃의 범위로 유지하면서, 식각 공정을 거친 상기 기체에 원료가스인 아세틸렌 가스를 주입하고 상부에서는 촉매로서 암모니아 가스를 주입하였으며, 이때 아세틸렌 가스와 암모니아 가스의 유량비는 1 : 4의 범위로 주입하였다. 이와 동시에 150W의 유도결합형 플라즈마를 가하고 직류바이어스를 80W로 가해주면서, 저항가열부를 7.2A로 10분 내지 20분 동안, 공정 압력을 3 mmHg로 유지하고 탄소나노튜브를 수직으로 배향하여 성장시켰다.

금속 팁이 제거된 상태의 탄소나노튜브의 끝단의 투과전자현미경(TEM) 사진은 도 2a 및 도 2b에 도시된 바와 같고, 이렇게 수직 배향되어 성장된 탄소나노튜브의 주사전자현미경(SEM) 사진은 도 3a, 3b 및 3c에 도시된 바와 같다.

비교실시예 1

탄소나노튜브의 성장시간을 15분 이하로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차에 의해 탄소나노튜브를 성장시켰으며, 그 TEM 사진을 도 4에 도시하였다. 도 4로부터, 성장시간이 15분 이하로 짧게 성장된 탄소나노튜브의 끝단에는 금속 팁이 제거되지 않은채 부착되어 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 플라즈마 화학 기상증착법을 이용하여 비교적 장시간, 즉 15 내지 30분 동안 탄소나노튜브를 합성 및 성장시킴에 따라, 일회 공정으로서 수직 배향되어 성장된 탄소나노튜브 팁의 열린 구조를 얻을 수 있고 동시에 물질의 에칭 특성을 이용함으로써 탄소나노튜브 끝단에 존재하는 금속 팁을 제거할 수 있으므로, 길이와 직경이 제어된 상태의 팁이 제거된 전계방출 표시소자용 전계방출자를 효과적으로 제조할 수 있으며, 또한 낮은 인가전압에서도 전자의 방출이 증가함에 따라 저전압 및 고전류의 표시소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조함에 있어서, 반응 챔버(chamber) 내에 놓여진 기관 상에 박막을 형성하기 위한 원료가스를 상기 기관의 주변 부위로부터 중심 부위로 10 내지 60 sccm의 유량으로 균일하게 공급하고;

상기 원료가스를 열분해시키기 위해 반응 챔버의 온도를 500 내지 580℃의 범위로 가온시키고;

상기 챔버의 상부로부터 상기 원료가스와는 별도로 촉매가스를 공급하며, 이때 원료가스와 촉매가스의 유량비가 1:3 내지 1:7의 범위가 되도록 공급하고;

상기 챔버의 상부에 유도결합형 플라즈마인 100 내지 200W 범위의 고주파 전력을 인가하고, 상기 기관 이면에 직류바이어스 전력을 50 내지 100W 범위로 인가함으로써 상기 원료가스 및 촉매가스를 플라즈마 상태로 조성하여,

상기 기관 상에 원료가스를 증착 및 성장시키는 것을 포함하는, 끝단의 금속 팁이 제거된 열린 구조 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 증착 및 성장 공정에서 동시에 상기 탄소나노튜브의 정제 및 금속 팁이 제거됨을 특징으로 하는, 열린 구조 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

원료가스가 아세틸렌, 메탄, 일산화 탄소 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 열린 구조 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서,

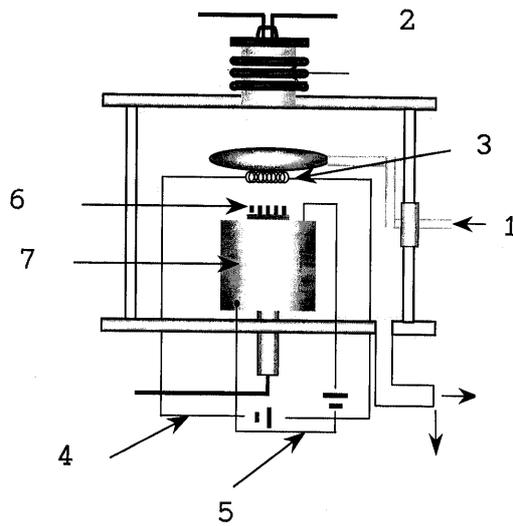
촉매가스가 암모니아 또는 수소임을 특징으로 하는 열린 구조 탄소나노튜브 전계방출자의 제조방법.

청구항 5.

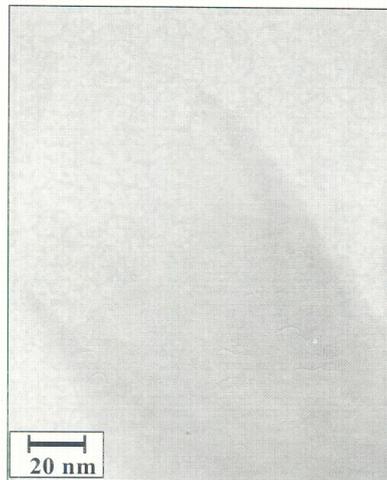
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 탄소나노튜브 전계방출자를 포함하는 전계방출 표시소자.

도면

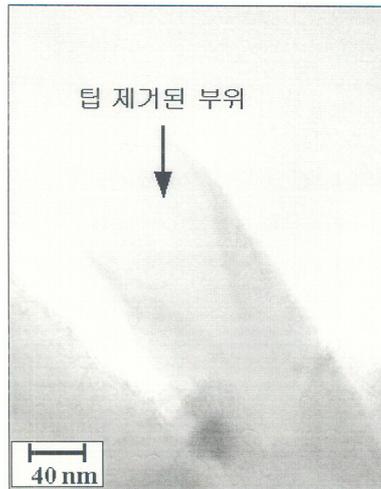
도면1



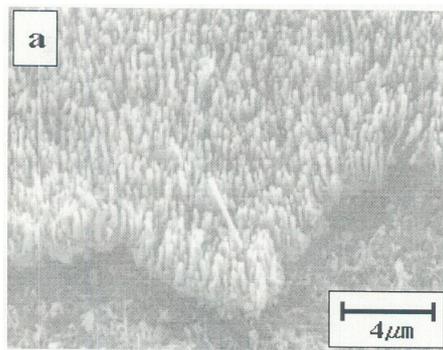
도면2a



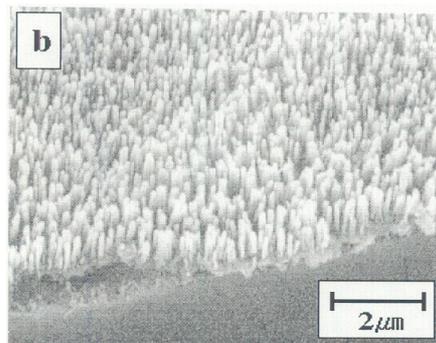
도면2b



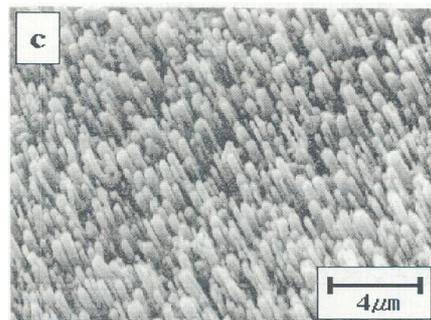
도면3a



도면3b



도면3c



도면4

