



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월16일
 (11) 등록번호 10-1798283
 (24) 등록일자 2017년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/203 (2006.01)
 H01L 29/06 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01L 21/02606 (2013.01)
 H01L 21/203 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0080883
 (22) 출원일자 2015년06월08일
 심사청구일자 2015년06월08일
 (65) 공개번호 10-2016-0144583
 (43) 공개일자 2016년12월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090088549 A*
 JP2009155111 A
 KR1020050085830 A
 KR1020090121909 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
단국대학교 산학협력단
 경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)
 (72) 발명자
정성환
 경기도 안양시 동안구 평촌대로179번길 27 601동 1702호 (호계동, 목련두산아파트)
 (74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 15 항

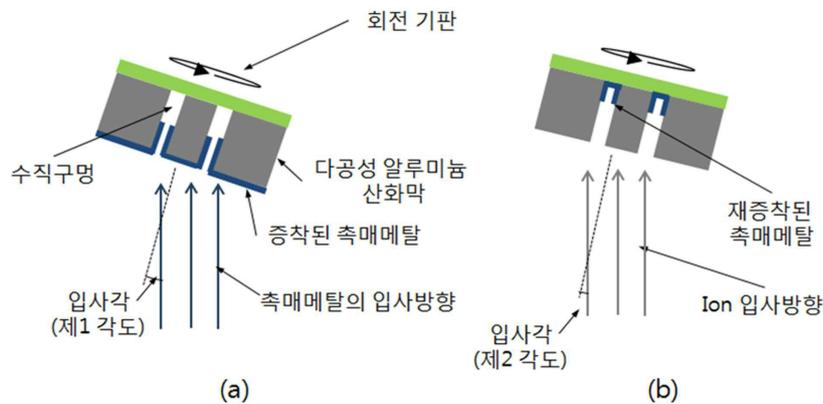
심사관 : 홍성철

(54) 발명의 명칭 **탄소 나노튜브의 수직 성장을 위한 촉매의 증착 방법**

(57) 요약

본 발명은 탄소 나노튜브의 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매를 수직 공극을 갖는 기판의 수직 공극 바닥면 또는 측면하부에 증착하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 여러 구현 예에 따라, 각도가 조절된 기판 상에 탄소 반응 촉매의 1차 증착 과정 및 2차 증착 과정을 수행하게 되면, 상기 탄소 반응 촉매가 바닥면 또는 측면 하부에 선택적으로 증착될 수 있으므로, 종래 탄소 반응 촉매 증착 방법들과는 다르게, 탄소 반응 촉매의 위치 선택적 증착이 가능하고, 탄소 반응 촉매의 증착 두께는 초기의 증착, 즉 1차 증착 과정에서 형성된 탄소 반응 촉매의 두께와 연계하여 유지할 수 있기 때문에 두께 조절도 매우 용이하여, 단일벽 탄소 나노튜브를 수직 성장시킬 수 있으므로, 수직 성장된 단일벽 탄소 나노튜브의 반도체성질을 이용하는 다양한 전자시스템(예를 들면 전기스위치, 전자 센서)등에 유용하게 이용될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 29/0669 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711013079

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원

연구과제명 초음파 마이크로 음향유동을 이용한 bio-assay 방식 및 시스템 연구개발

기 여 율 1/1

주관기관 단국대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 수직 공극을 갖는 기관을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- (2) 상기 단계 1의 기관의 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 1차 증착시키는 단계(단계 2);
- (3) 상기 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기관을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3); 및
- (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기관에서 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기관의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4)를 포함하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 1의 상기 제1 각도는 10° 내지 80° 인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2에서 상기 탄소 반응 촉매의 1차 증착은 전자빔 증착 방법 또는 열적 증착 방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 3의 상기 제2 각도는 제1 각도와 동일 또는 이보다 작은 각도인 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 4에서 탄소 반응 촉매의 스퍼터링은 이온 밀링 방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 수직 공극을 갖는 기관은 연속적으로 회전시키는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 반응 촉매는 철, 코발트, 니켈 및 팔라듐 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수직 공극을 갖는 기관은 다공성 알루미늄 산화막인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법.

청구항 9

- (1) 수직 공극을 갖는 기관을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- (2) 상기 단계 1의 기관의 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 제1 두께까지 1차 증착시키는 단계(단계 2);
- (3) 상기 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기관을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3);
- (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기관에서 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기관의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4);
- (5) 상기 증착된 탄소 반응 촉매 층에 C_2H_4 , Ar 및 H_2 를 공급하여 탄소 나노튜브를 수직 성장시키는 단계(단계 5)를 포함하는, 기관 상에 수직 성장된 탄소 나노튜브의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

기관;

상기 기관 상에 배치된 제1전극;

상기 제1전극 상에 배치된 수직 공극을 갖는 산화막;

상기 산화막의 수직 공극 하단에 증착되어 배치된 탄소 반응 촉매;

상기 탄소 반응 촉매 상에서 수직 성장된 탄소 나노튜브로 이루어진 채널; 및

상기 산화막 상단에 배치된 제2전극;

을 포함하는 쇼트키 다이오드에 있어서,

상기 채널은 상기 제1전극과 상기 제2전극을 연결하는 것인, 쇼트키 다이오드.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 산화막상의 제1 영역에 Ti 막이 증착되고, 상기 산화막상의 제2 영역에 Pd가 전기도금 되어 배치되는 것을 특징으로 하는 쇼트키 다이오드.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 Ti 막은 상기 Pd와 이격되어 있는 것을 특징으로 하는 쇼트키 다이오드.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 제1전극과 제2전극은 각각 드레인 전극과 소스 전극인 것을 특징으로 하는 쇼트키 다이오드.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 소스 전극은 Ti/Au이고,

상기 드레인 전극은 Pd/Mo 또는 Pd/W인 것을 특징으로 하는 쇼트키 다이오드.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 수직 성장된 탄소 나노튜브는 반도체 성질을 가지는 단일벽 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 쇼트키 다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브의 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매를 수직 공극을 갖는 기관의 수직 공극 바닥면에 증착하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 나노튜브(이하, CNT)는 1차원의 구조에 기인하는 우수한 물리적, 전기적 특성으로 인해 다양한 분야에 응용 가능한 물질로 각광받고 있다. 특히 반도체 특성을 갖는 CNT를 기반으로 하는 쇼트키(Schottky) 디바이스 구조체는 CNT의 뛰어난 전기적 특성을 완벽하게 이용하기 위해 연구 및 분석되고 있다.

[0003] 그러나 CNT를 쇼트키 디바이스에 적용하는 경우, CNT는 수평적으로만 접촉되고 있어, CNT의 표면 밀도로 인해 수평 배열 시 연결되는 전극 사이에 공간이 반드시 요구되는 문제점을 해결하기 위해 CNT를 수직적으로 배열하여 적용하는 방안을 제안하였고, 이러한 결과는 CNT가 수직으로 배향된 전자소자가 수평구조로 배향된 전자소자에 비해 2배 이상 고집적 소자를 구현할 수 있는 효과가 확인된바 있다(특허문헌 1).

[0004] 이러한 CNT를 수직 성장시키기 위해서, 종래 화학기상증착법을 이용하였고, 이렇게 수직으로 성장시킨 나노크기 수직 트랜지스터를 개시하고, 이를 반도체에 적용한 결과, 고밀도 및 고집적화를 달성하는 효과가 확인된 바 있다(특허문헌 2).

- [0005] 이렇게 CNT를 수직적으로 배열하게 되면, CNT의 표면 밀도를 크게 증가시킬 수 있으므로, 수직 정렬된 CNT의 합성은 향상된 특성들을 기대할 수 있으며 다양한 분야로 활용 가능할 것으로 보고 있다.
- [0006] 한편, 현재까지 CNT의 크기를 정밀하게 조절할 수 있는 방법으로는 알루미늄 양극 산화물(이하, AAO) 나노 템플레이트를 이용하여 CNT를 합성하는 방법이 알려져 있는데, 탄소 반응 촉매가 증착된 AAO 나노 템플레이트를 이용하여 CNT를 합성하는 경우, 코발트, 니켈 및 철 등의 전이금속 등의 탄소 반응 촉매는 이온으로 존재하는데, 그 이온 자체로는 촉매로 작용할 수 없기 때문에 촉매 나노입자의 형태로 열 증착법, 스퍼터링법, 전자빔 증착법으로 증착하는 방법이 알려져 있다.
- [0007] 특히 AAO 나노 템플레이트의 공극 밑바닥에 탄소 반응 촉매를 증착하여, 정단성장(tip growth) 메커니즘을 이용하여 CNT를 합성할 수 있는데, 메탈 증착방법(예, 열증착법)을 통해 탄소 반응 촉매를 AAO 나노 템플레이트에 증착하는 경우에는 정확한 두께 즉, 나노미터 두께 조절이 어려운 문제점이 있고, 탄소 반응 촉매의 증착이 모든 부분에서 이루어지기 때문에 분리 증착, 즉 위치 선택적 증착이 불가능하고, 사용하는 AAO의 수직 공극의 종횡비(aspect ratio)(길이: 너비)가 일반적으로 10:1 정도이거나 그 이상인 경우 촉매가 공극밑바닥에 증착되기 위해서는 AAO에 증착되는 탄소 반응 촉매의 입사각이 정확하게 수직을 유지하여 하는 제약이 있다.
- [0008] 이외에도 전기 화학 도금을 이용할 경우는 나노미터 두께의 조절이 어렵고, 촉매물질이 전기화학도금이 가능해야 하는 추가적인 제약이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 10-0820174호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 10-0327496호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 다공성 알루미늄 산화막에 탄소 나노튜브 수직 성장을 위해 탄소 반응 촉매를 메탈 증착법(열증착법, 전자빔 증착법)으로 증착 할 경우에 발생하는 문제점을 해결하기 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 기관 상에 수직 성장된 탄소 나노튜브의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 수직 성장된 탄소 나노튜브를 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 쇼트키 다이오드를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 제 1 양태는, (1) 수직 공극을 갖는 기관을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- [0015] (2) 상기 단계 1의 기관의 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 제1 두께까지 1차 증착시키는 단계(단계 2);
- [0016] (3) 상기 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기관을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3); 및
- [0017] (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기관에서 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기관의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4)를 포함하는 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 제 2 양태는 (1) 수직 공극을 갖는 기관을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- [0019] (2) 상기 단계 1의 기관의 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 제1 두께까지 1차 증

착시키는 단계(단계 2);

- [0020] (3) 상기 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기판을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3);
- [0021] (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기판에서 수직 공극의 상부 측벽과 기판의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기판의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4); 및
- [0022] (5) 상기 증착된 탄소 반응 촉매 층에 C_2H_4 , Ar 및 H_2 를 공급하여 탄소 나노튜브를 수직 성장시키는 단계(단계 6)를 포함하는, 기판 상에 수직 성장된 탄소 나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 한편, 상기 단계 1의 상기 제1 각도는 10° 내지 80° 일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 단계 2에서 상기 탄소 반응 촉매의 1차 증착은 전자빔 증착 방법 또는 열적 증착 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 상기 단계 3의 상기 제2 각도는 측벽의 1차 증착된 촉매 물질을 전부 스퍼터링 할 수 있도록 제1 각도와 동일 또는 이보다 작게하여, 상기 단계 4에서 탄소 반응 촉매의 스퍼터링은 이온 밀링 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 수직 공극을 갖는 알루미늄 산화막은 연속적으로 회전시키는 것이 바람직하고, 상기 탄소 반응 촉매는 철, 코발트, 니켈 및 팔라듐 (Pd) 중에서 선택되는 1종 일 수 있고, 상기 수직 공극을 갖는 기판은 다공성 알루미늄 산화막 또는 반도체 공정을 통해 수직 공극이 제작된 템플릿 중에서 선택되는 1종일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 제 3 양태는 상기 방법으로 수직 성장된 탄소 나노튜브를 제공하고, 상기 수직 성장된 탄소 나노튜브는 반도체 성질을 가지는 단일벽 탄소 나노튜브일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 제 4 양태는 기판; 상기 기판상에 배치된 수직 공극을 갖는 산화막; 상기 산화막 수직 공극 하단에 증착되어 배치된 탄소 반응 촉매; 상기 산화막 상에 이격되어 배치된 2개의 전극; 및 상기 2개의 전극을 연결하는, 탄소 반응 촉매 상에서 수직 성장된 탄소 나노튜브로 이루어진 채널;을 포함하는 쇼트키 다이오드를 제공한다.
- [0029] 상기 산화막상의 제1 영역 에 Ti 막이 배치되고, 상기 산화막상의 제2 영역에 Pd가 배치될 수 있고, 상기 Ti 막은 상기 Pd와 분리되는 상하전극에 연결되기 때문에 반드시 이격되어야 한다.
- [0030] 상기 2개의 전극은 각각 소스 전극과 드레인 전극이고, 상기 소스 전극 Ti/Au이고, 상기 드레인 전극은 Pd/Mo 또는 Pd/W인 것이 바람직하다. 이때, 전극은 각각 두 개의 메탈물질로 되어있어도 성장된 CNT가 바로 접촉되는 물질은 Ti와 Pd일 수 있다.
- [0031] 한편, 상기 수직 성장된 탄소 나노튜브는 반도체 성질을 가지는 단일벽 탄소 나노튜브이다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따라, 각도가 조절된 기판 상에 탄소 반응 촉매의 1차 증착 과정 및 2차 증착 과정을 수행하게 되면, 상기 탄소 반응 촉매가 바닥면 또는 하부 측벽에 함께 증착될 수 있다. 따라서 종래 탄소 반응 촉매 증착 방법들과는 다르게, 탄소 반응 촉매의 위치 선택적 증착이 가능하다. 또한 탄소 반응 촉매의 증착 두께는 초기의 증착, 즉 1차 증착 과정에서 형성된 탄소 반응 촉매의 두께와 연계하여 유지할 수 있기 때문에 두께 조절도 매우 용이하여 나노미터이하의 두께를 갖는 촉매층에서 성장하는 단일벽 탄소 나노튜브를 수직 성장시킬 수 있다. 이렇게 수직 성장된 탄소 나노튜브를 이용할 수 있는 다양한 전자시스템(예를 들면 전기스위치, 전자 센서)등에 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 알루미늄 산화막에 탄소 나노튜브의 촉매물질을 증착하는 과정을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 수직 성장된 반도체성 탄소 나노튜브를 이용한 쇼트키 다이오드 제조 과정을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 수직 쇼트키 다이오드를 포함하는 쇼트키 디바이스를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 측면에 따른 AAO 기판 내에서 합성된 탄소 나노튜브의 수율을 확인하기 위한 주사 전자 현미경(SEM) 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 측면에 따른 수직 경로를 갖는 반도체성 탄소 나노튜브의 쇼트키 디바이스 I-V 특성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0035] 본 발명은 하기 단계를 포함하는 탄소 나노튜브의 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매를 수직 공극을 갖는 기판의 수직 공극 바닥면 또는 하부 측면에 증착하는 방법을 개시한다:
- [0036] (1) 수직 공극을 갖는 기판을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- [0037] (2) 상기 단계 1의 기판에 탄소 반응 촉매를 유입시켜 수직 공극의 상부 측벽과 기판의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 제1 두께까지 1차 증착시키는 단계(단계 2);
- [0038] (3) 상기 단계 2에서 탄소 반응 촉매의 1차 증착이 완료된 기판을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3); 및
- [0039] (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기판에서 수직 공극의 상부 측벽과 기판의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기판의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4).
- [0040] 상기와 같이, 각도가 조절된 기판 상에 탄소 반응 촉매를 유입시켜 1차 증착 과정을 통해 기판의 수직 기공 상부 측벽과 기판의 상부 표면에 탄소 반응 촉매가 균일하게 증착시킨 후, 상기 기판의 수직 기공 상부 측벽과 기판의 상부 표면의 탄소 반응 촉매는 2차 증착 과정을 통해 제거함과 동시에, 상기 탄소 반응 촉매가 바닥면에만 재증착할 수 있다.
- [0041] 이에, 종래 탄소 반응 촉매 증착 방법들과는 다르게, 탄소 반응 촉매의 위치 선택적 증착이 가능하고, 탄소 반응 촉매의 증착 두께는 초기의 증착, 즉 1차 증착 과정에서 형성된 탄소 반응 촉매의 두께를 2차 증착시까지 유지 또는 조절할 수 있기 때문에 탄소 반응 촉매의 두께 조절이 매우 용이하여 나노미터이하의 두께를 갖는 촉매 메탈 층을 구현할 수 있어 단일벽 탄소 나노튜브를 수직 성장시킬 수 있으므로 수직 성장된 탄소 나노튜브를 이용하는 다양한 전자시스템(예를 들면 전기스위치, 전자 센서)등에 유용하게 이용될 수 있다.
- [0042] 이하에서, 상기 탄소 나노튜브 수직 성장을 위한 탄소 반응 촉매 증착 방법을 자세히 살펴본다.
- [0043] 먼저, 상기 단계 1 및 단계 2는 수직 공극을 갖는 기판에 탄소 나노튜브의 탄소 반응 촉매를 1차 증착하는 단계로서, 약 10^{-5} Torr의 진공상태에서 진행되는 즉, 평균자유행로(mean free path)가 챔버크기보다 큰 경우에서 진행되는 전자빔 증착 또는 열적 증착을 통해 증착할 수 있다.
- [0044] 상기 수직 공극을 갖는 기판은 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 수직이 아닌 제1 각도로 기울여 비스듬한 각을 유지한 상태에서 탄소 반응 촉매가 증착되도록 기판의 기울기를 조절하는 것이 중요한데, 이렇게 기판이 비스듬하게 조정됨으로써 탄소 반응 촉매를 수직 공극 상부 측벽과 기판 상부 표면에 선택적으로 원하는 위치에 증착시킬 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 제1 각도는 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여, 10° 내지 80° 일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기판이 상기 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여, 10° 미만으로 기울어진 경우에는 탄소 반응 촉매가 수직 공극 내부까지 깊숙이 증착되어 이후 원하는 위치까지 스퍼터링이 어려운 문제점이 야기될 수 있고, 상기 기판이 상기 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여, 80° 를 초과하여 기울어진 경우에는 탄소 반응 촉매가 수직 공극에 증착되지 못하여 수직 성장된 탄소 나노튜브의 수율이 저하되는 문제점이 있다.
- [0047] 한편, 상기 단계 2에서 증착된 탄소 반응 촉매의 두께는 단일벽 탄소 나노튜브를 합성하기 위해서 1 내지 15 Å 인 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 반응 촉매의 증착 두께는 수직 공극을 갖는 기판의 기울어진 각도와 탄소 반응 촉매의 공칭 두께를 설정하여 아래 수학적 식 1로부터 증착된 탄소 반응 촉매의 두께를 예측할 수 있다:

- [0049] [수학식 1]
- [0050] 증착된 탄소 반응 촉매의 두께(\AA) = $\sin a \times$ 공칭 두께(\AA)
- [0051] 상기 수학식 1에서, a 는 수직 공극을 갖는 기관의 기울어진 각도로서, 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 기관의 기울어진 각도를 나타낸다.
- [0052] 위에서 언급된 바와 같이, 상기 단계 1 및 2를 수행하여 수직 공극 측벽 및 표면에 증착된 탄소 반응 촉매의 두께는 이후, 단계 3 및 4에서 2차 증착을 수행한 후의 수직 공극 바닥면과 하부 측벽의 탄소 반응 촉매의 두께를 결정하기 때문에 1차 증착 시, 증착 두께를 적절하게 조절해야하고, 이렇게 조절된 탄소 반응 촉매의 증착 두께는 탄소 나노튜브의 수직 성장에 영향을 줄 수 있다.
- [0053] 이렇게 제조된 탄소 나노튜브의 두께는 1 \AA 내지 15 \AA 일 수 있다.
- [0054] 상기 단계 3 및 단계 4는 상기 단계 1 및 2를 수행하여 1차 증착이 완료된 수직 공극을 갖는 기관에 이온 밀링(ion milling)을 수행하여, 수직 공극 상부와 기관 표면의 탄소 반응 촉매가 스퍼터링되고, 동시에 상기 탄소 반응 촉매를 수직 공극의 바닥면 또는 하부측면에 증착할 수 있다.
- [0055] 한편, 상기 단계 1 및 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기관을 제2 각도로 기울여 비스듬한 각을 유지시키는 과정이 중요한데, 이때, 제2 각도는 측벽의 1차 증착된 촉매물질을 전부 스퍼터링 할 수 있도록 상기 제1 각도와 동일 또는 이보다 작을 부여할 수 있다. 즉, 10° 내지 80° 이고, 만약 촉매물질이 반드시 바닥면에 닿는 것이 요구될 경우 1차 증착 시, 제1 각도를 미리 고려하여 설정해야한다.
- [0056] 제1 각도보다 작은 제2 각도로 기관을 기울여 이온 밀링을 수행하면, 1차 증착되어 있던 탄소 반응 촉매가 에칭되면서, 동시에 수직 공극의 바닥면에 재증착 된다.
- [0057] 이때, 상기 단계 4에서 일반적으로 촉매메탈의 스퍼터링 속도에 비해 알루미늄 산화막의 속도는 대략 1/10 이하의 속도로 매우 느리기 때문에 촉매메탈이 산화막에 대하여 선택적으로 스퍼터링 된다고 볼 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 수직 공극을 갖는 알루미늄 산화막은 탄소 반응 촉매의 균일한 증착을 위해 상기 알루미늄 산화막이 장착된 기관을 회전모터를 이용하여 연속적으로 회전시키는 것이 바람직하다.
- [0059] 또한, 상기 탄소 반응 촉매는 탄소 나노튜브를 제조할 수 있는 금속 형태일 수 있고, 바람직하게는 철, 코발트, 니켈 및 팔라듐 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 수직 공극을 갖는 기관은 다공성 알루미늄 산화막일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0061] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 기관 상에 수직 성장된 탄소 나노튜브의 제조방법을 개시한다:
- [0062] (1) 수직 공극을 갖는 기관을 탄소 반응 촉매의 유입 방향에 대하여 제1 각도로 조정하는 단계(단계 1);
- [0063] (2) 상기 단계 1의 기관의 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면에 탄소 반응 촉매를 제1 두께까지 1차 증착시키는 단계(단계 2);
- [0064] (3) 상기 단계 2에서 1차 증착이 완료된 기관을 제2 각도로 조정하는 단계(단계 3);
- [0065] (4) 상기 단계 3의 각도가 조정된 기관에서 수직 공극의 상부 측벽과 기관의 상부 표면의 탄소 반응 촉매를 스퍼터링하여, 상기 기관의 수직 공극의 바닥면과 하부 측벽에 상기 탄소 반응 촉매를 2차 증착시키는 단계(단계 4); 및
- [0066] (5) 상기 증착된 탄소 반응 촉매 층에 C_2H_4 , Ar 및 H_2 를 공급하여 탄소 나노튜브를 수직 성장시키는 단계(단계 5).
- [0067] 상기 단계 1 내지 4는 위에서 살펴본 바와 같고, 상기 단계 5는 탄소 반응 촉매 층에 C_2H_4 , Ar 및 H_2 를 공급하여 탄소 나노튜브를 수직 성장시키는 단계로서, 화학기상증착법을 수행할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0068] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방법으로 수직 성장된 탄소 나노튜브를 제공한다.
- [0069] 상기 수직 성장된 탄소 나노튜브는 다이오드 및 전기적 스위치의 역할을 하기 위해서는 반도체 성질을 가지는 단일벽 탄소 나노튜브인 것이 바람직하다.

- [0070] 또한, 본 발명은 기관; 상기 기관상에 배치된 수직 공극을 갖는 산화막; 상기 산화막 수직 공극 하단에 증착되어 배치된 탄소 반응 촉매; 상기 산화막 상에 이격되어 배치된 2개의 전극; 및 상기 2개의 전극을 연결하는, 탄소 반응 촉매 상에서 수직 성장된 탄소 나노튜브로 이루어진 채널;을 포함하는 쇼트키 다이오드를 제공한다.
- [0071] 상기 산화막상의 제1 영역에 Ti 막이 배치되고, 상기 산화막상의 제2 영역에 Pd 막이 배치될 수 있고, 상기 Ti 막은 상기 Pd 막과 이격되어 있는 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 2개의 전극은 각각 소스 전극과 드레인 전극으로서, 상기 소스 전극 Au이고, 상기 드레인 전극은 Mo 또는 W인 것이 바람직하다.
- [0073] 바람직하게, 상기 소스 전극은 앞서 증착된 Ti막 상에 Au를 추가 증착하여 제조하였고, 드레인 전극은 바닥의 Mo 또는 W에 Pd를 전기도금시켜 제조하여, 소스 전극은 Ti/Au 일 수 있고, 드레인 전극은 Pd/Mo 또는 Pd/W일 수 있다.
- [0074] 한편, 상기 수직 성장된 탄소 나노튜브는 반도체 성질을 가지는 단일벽 탄소 나노튜브이다.
- [0075] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0076] **제조예 1**
- [0077] 다공성 알루미늄 산화막(AAO)은 얇은 Al층을 양극처리하여 제조하였다. 먼저, 드레인 전극은 e-빔을 사용하여 실리콘 기관상에 Mo를 20 nm 증착시킨 후, 50 nm로 Ti를 증착시켜 형성하였다. 2 μm의 알루미늄을 기관상에 증착시키고, 전위차를 인가하여 양극산화처리 함으로써, 수직 기공을 형성시켰다.
- [0078] 이때, 양극산화는 15 °C에서 유지된 0.3 M 옥살산(Moxalic acid) 용액을 사용하였다. 양극산화는 공극의 배열의 균일도를 증진시키기 위해 알루미늄층의 1/3을 40 V에서 양극처리하고, 상기 양극처리된 부분은 크롬산을 사용하여 제거한 후, 나머지 알루미늄층의 절반을 양극처리하고, 산화된 부분을 크롬산을 사용하여 제거한 다음, 나머지 알루미늄층을 완전히 양극처리 하는 과정을 수행하였다.
- [0079] 이렇게 세 번의 양극산화 과정을 통해 공극은 간격과 크기의 균일도가 증가되었다.
- [0080] 한편, 3번째의 양극산화 과정의 마지막 단계에서, 수직 기공의 바닥에 더 큰 표면적을 도입하기 위해, 입력 전압(input voltage)을 매 20초마다 2V로 감소시켜 여러 개의 작은 기공을 형성시킨 다음, 양극처리된 층의 기공은 인산을 사용하여 확대하였다.
- [0081] 기공 확대 시, 상기 수직 기공의 바닥에 남아있는 산화물을 식각하여, Mo 층 하부를 노출시켰다. 이때, 기공의 직경은 약 100 nm으로 확인되었고, 상기에서 얻어진 AAO 층의 두께는 약 1 μm이고, 기공 중횡비는 1:10이다.
- [0082] 상기 양극 산화된 AAO 층은 실질적으로 온도를 높아지면 부피를 수축하여 안정화하려는 경향이 있다. 따라서 온도가 높아질 경우, 팽창하려고 하는 촉매메탈 층과 수축하려는 AAO층 사이에 열응력이 발생한다. 만약 상기 열응력이 크다면, 상기 AAO 층은 크랙이 생기면서 깨질 수 있는 문제점이 있어, 촉매 증착 전에, 고온의 CNT 합성 시에 발생할 수 있는 AAO 층의 열응력을 최소화하기 위해 촉매메탈을 증착하기 전에 미리 AAO 층을 820 °C에서 어닐링을 수행하였다.
- [0083] 이에, s-SWCNT 합성 후, 확인 결과, 미리 어닐링된 AAO 층은 보존된 반면에, 어닐링되지 않은 상태에서 CNT 합성을 한 경우 AAO 층은 심각하게 금이 가는 것이 확인되었다.
- [0084] **실시예 1**
- [0085] 도 1a에 나타낸 바와 같이, 탄소 반응 촉매의 전자빔(e-beam) 증착은 탄소 반응 촉매 유입 방향에 대하여 30°로 기울어진 기관에서 수행되었다. 이때 탄소 반응 촉매로서, 철(Fe)을 사용하였고, 상기 기관에 탄소 반응 촉매를 균일하게 증착하기 위해서 전기 모터를 사용하여 방사하였다(도 1a 참조).
- [0086] 기울어진 각도와 예상 두께를 바탕으로 하여 전자빔(e-beam) 시스템을 10 Å까지 설정하였고, 그 결과 탄소 반응 촉매 두께는 상부 측벽에 약 5 Å(= sin 30° × 10 Å)로 확인되었다.
- [0087] 그 다음, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 상기 탄소 반응 촉매가 증착된 기관을 5° (초기 증착 시 보다 작은 각도)

로 설정한 후, 상부 측벽으로부터 촉매를 스퍼터링(sputtering)하기 위해 이온 밀링을 수행하였고, 템플릿의 상부 표면 위의 촉매는 이온 밀링으로 에칭하고, 공극 바닥면에 촉매가 스퍼터링 되면서 재증착 되었다. 이때, 재증착 후 수직 기공 내부 하부측면의 철의 최종 두께는 제 1 증착 각도에 의해서 상기 전자빔으로 증착된 철의 두께와 유사할 것으로 예상된다 (약 10 Å).

[0088] 재증착을 위한 이온 밀링 공정은 아르곤 이온을 10^{-5} Torr 압력으로 사용하였고, 이는 수직 공극 바닥에서 후방 산란을 방지하기 위해서 충분히 낮게 설정 하였고, 이때, 상기 기관은 이온 밀링을 수행하는 동안에도 균일도를 위해 회전시켰다.

[0089] **실시예 2**

[0090] CNT는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 성장시켰다. 상기 실시예 1에서 촉매 증착 후에, CNT 합성을 수행하였다. 상기 AAO 템플릿을 반응 챔버에 넣고, 화학 기체를 공급하였다. 먼저, 상기 템플릿은 5분 동안 공급된 산소와 함께 500 °C로 가열하고, 아르곤 캐리어 가스와 함께 추가 가열하여 820 °C로 온도를 높였다. 820 °C에서 10^5 Pa 압력으로 설정하고, 챔버 내로 CH₂H₄ 20 ccm, CH₄ 1000 ccm 및 H₂ 500 ccm으로 3분 동안 공급하여 탄소 나노튜브의 합성을 수행하였다.

[0091] **실시예 3**

[0092] 합성 후, 상기 s-CNT의 하단부는 각각 옴(Ohmic) 접촉을 형성하기 위해 Pd으로 코팅을 하였고 상단부는 쇼트키(Schottky) 접촉을 위해 Ti로 코팅하였다. 먼저, Pd는 s-CNT의 바닥끝에 직접 도금하여 연결시켰다. 상기 전기도금은 Pd(NH₃)₄Cl₂-NH₄Cl로 이루어진 용액 내에서, 10분 동안 50 mA/cm²의 전류밀도로 수행되었다. 전기도금에 의해 기공하부를 채운 Pd은 성장된 s-CNT 바닥끝과 기공의 바닥면전극(Mo)과 연결되는데 있어 충분한 것으로 확인되었다(도 2a 참조).

[0093] 그 후, 상기 s-CNT 상단의 Pd는 s-CNT의 상단에 Ti가 직접 증착할 수 있도록 이온 밀링을 이용하여 제거한 후 (도 2b 참조), 45° 로 기울여 Ti를 s-CNT의 상단 증착하여 쇼트키 접촉을 형성하였다(도 2c 참조).

[0094] 이렇게 제조된 쇼트키 다이오드는 도 3에 나타낸 바와 같이, 디바이스로 설계될 수 있다.

[0095] **실험예 1**

[0096] 상기 실시예 2에서 제조된 탄소 나노튜브의 수율을 평가하기 위해 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 조사하였다.

[0097] 그 결과, 도 4에 나타낸 바와 같이, AAO 기관의 상단 표면에서 탄소 나노튜브를 성장했음을 확인할 수 있었다.

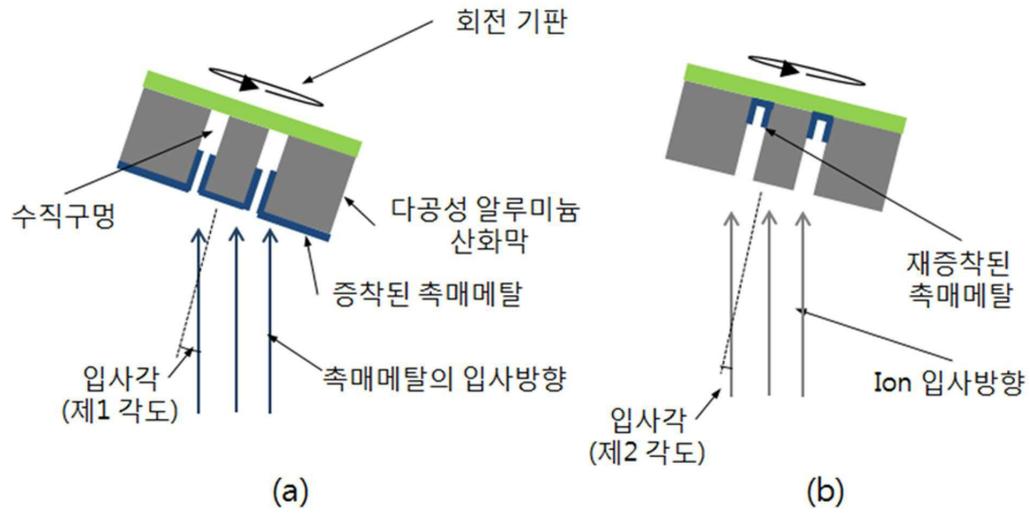
[0098] **실험예 2**

[0099] 상기 실시예 3에서 제조된 수직 경로를 갖는 반도체성 단일벽 탄소 나노튜브 디바이스가 쇼트키 다이오드의 기능을 수행하는 지 확인하기 위하여 I-V 특성을 평가하였다.

[0100] 그 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 탄소 나노튜브를 포함하는 쇼트키 다이오드로의 기능을 수행하고 있음이 확인되었다.

도면

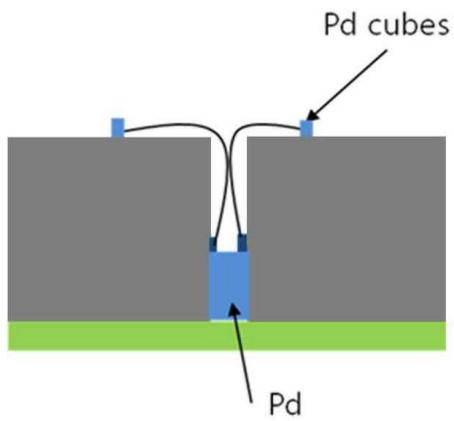
도면1



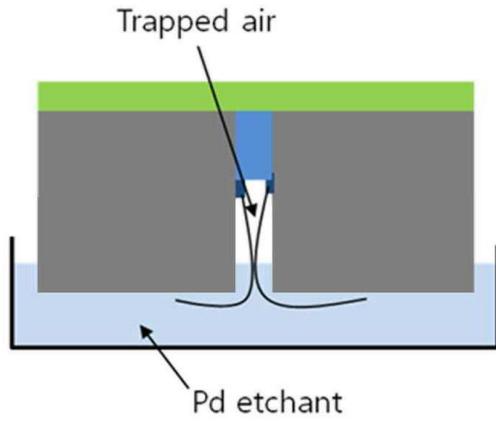
도면2

삭제

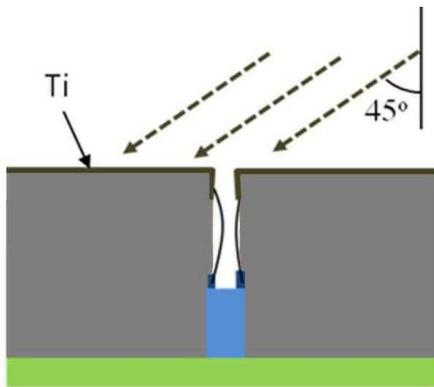
도면2a



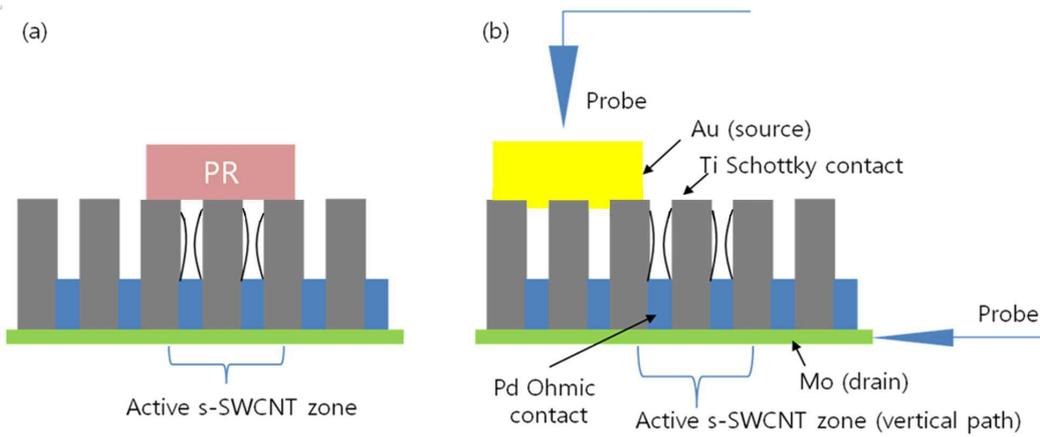
도면2b



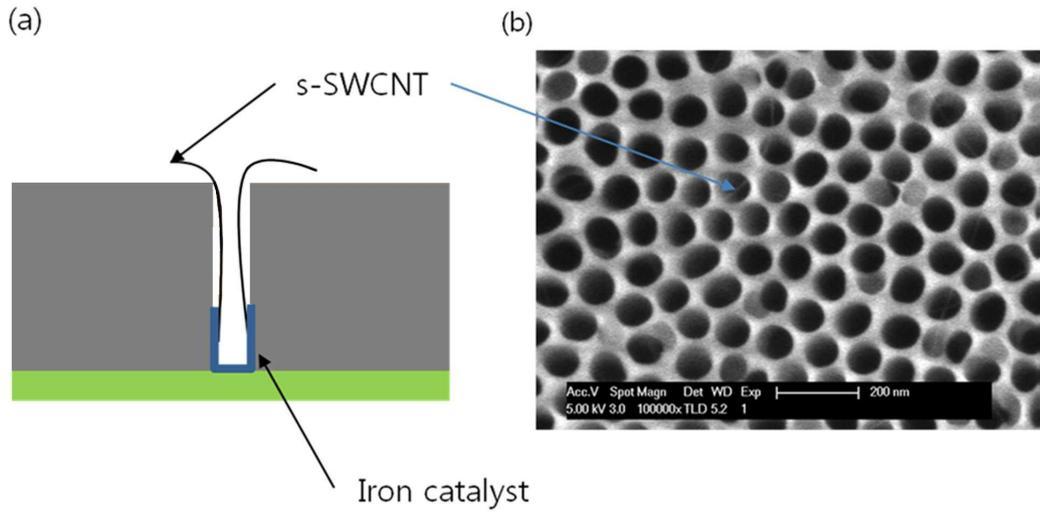
도면2c



도면3



도면4



도면5

