

단일벽 탄소나노튜브 극미세 박막 증착을 위한 분산제 제거 메커니즘 Surfactant Stripping Mechanism for fabrication of Single Walled Carbon Nanotube Thin Film

*김용신¹, #김수현¹, #한창수²

*Y. S. Kim¹, #S. H. Kim(soohyun@kaist.ac.kr)¹, #C. S. Han(cshan@kimm.re.kr)²

¹ 카이스트 기계공학과, ² 한국기계연구원

Key words : Carbon nanotube, Thin film, Surfactant, Functionalization

1. 서론

단일벽 탄소나노튜브(Single Walled Carbon Nanotube)는 크기 면에서의 장점뿐 아니라 우수한 물리적 성질을 가져 전자소자 분야에서 기존의 실리콘을 대체할 수 있는 신소재로 각광받고 있다. 나노크기의 영역에서 단일벽 탄소나노튜브를 이용하여 전자소자를 구현한 기존의 연구들은 하나 또는 수개의 튜브를 조립하거나 CVD 방법 등을 통하여 성장하는 방법을 이용하였으나, 소자의 수율 및 균일성, 공정상의 문제점들을 안고 있다. 이러한 문제를 해결함과 동시에 단일벽 탄소나노튜브 전자소자의 대량생산을 위한 목적으로 웨이퍼 단위에서 네트워크 형태의 단일벽 탄소나노튜브로 이루어진 박막형성에 관한 연구들이 활발히 이루어지고 있다[14]. 본 연구에서는 웨이퍼 스케일에서 탄소나노튜브 박막을 형성하기 위하여 마이크로 노즐(micro nozzle) 기반의 스프인캐스팅 방법을 제안하였으며, 형성된 박막의 균일성에 영향을 미치는 분산제 제거메커니즘을 분석하였다.

2. 실험

2.1 단일벽 탄소나노튜브의 개별화

본 연구에서 사용한 탄소나노튜브는 high-pressure CO conversion(HipCO)방법으로 합성된 것이다. 두께면에서 거의 단일층에 가까운 박막을 증착하기 위해서는 합성된 상태에서 서로간의 Van der Waals 힘에 의해 서로 붙어있는 튜브들을 하나 하나 떨어진 상태로 만드는 개별화(Individualization)의 과정이 필수적이다 [5]. 개별화의 세부공정은 증류수를 용매로 하고, 분산제(Cetyltrimethylammonium bromide; CTAB)를 사용하며, sonication 및 원심분리(Centrifugation) 후 세척하는 공정을 적용하였다. 개별화된 탄소나노튜브는 튜브의 외벽에 분산제가 둘러싸여진 형태인 micelle 구조를 이루게 된다.

2.2 기판의 기능화

4인치 실리콘 웨이퍼에 증착되는 탄소나노튜브 박막의 접착성과 증착박막의 균일성을 향상시키기 위하여 아민기로 기능화하였다. 3-Aminopropyltriethoxysilane(APTES)을 1mM, 10mM, 100mM로 희석하고, 기판을 침적함으로써 기능화하였다.

2.3 탄소나노튜브 박막의 증착

Fig 1은 본 연구에서 탄소나노튜브 박막을 증착하기 위하여 적용한 마이크로 노즐 스프인캐스팅과 스프레이 방법을 보여준다. 스프인캐스팅의 경우 개별화된 단일벽 탄소나노튜브 용액과 메탄올이 유량 제어가능한 시린지 펌프(Syringe pump)를 통해 각각 분사되고, 노즐의 끝부분에서 서로 혼합되어 일정 용적이상

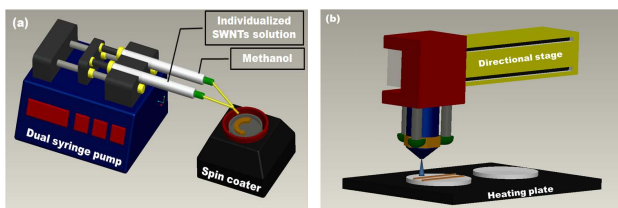


Fig 1. Schematics of the experimental setup of (a) micro-nozzle based spin casting and (b) spray method

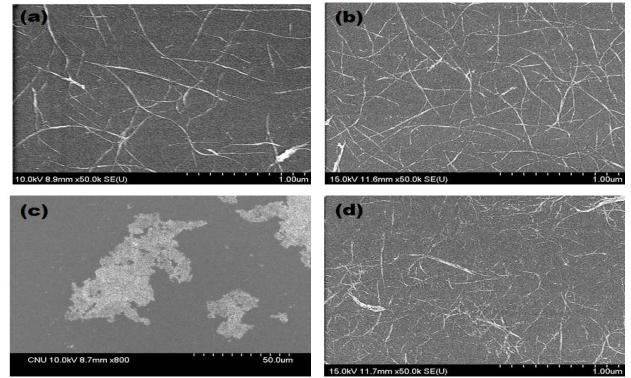


Fig 2. FESEM images of the SWNT layer according to the surface functionalization of the substrate: (a) spin casting W/O functionalization, (b) spin casting with Func., (c) spray method W/O Func., (d) spray method with Func.

커지면 회전하는 기판에 도달하여 네트워크 형태의 박막을 형성하게 된다. 이러한 혼합의 과정에서 개별화 상태에서 탄소나노튜브의 외벽을 둘러싸고 있는 분산제가 동시 분사되는 메탄올에 의해 거의 대부분 제거된다.

스프레이 방법의 경우에는, 개별화 용액이 3축 구동 스테이지에 연결된 하나의 마이크로 노즐을 통하여 기판에 line dispense의 형태로 직접 분사된다. 분사된 탄소나노튜브 용액의 증발시간이 길어지면, 건조의 과정에서 droplet 가상부(Edge)에 탄소나노튜브의 농도가 짙어지는 현상이 발생하기 때문에, 분사의 과정에서 기판을 80℃ 정도로 가열하면서 분사가 이루어진다.

두가지 방법으로 박막이 증착된 후에는 박막중에 포함된 잔여 분산제를 제거하기 위하여 기판을 세척하는 공정을 실시하였다.

3. 결과

3.1 증착방법에 따른 분산제 제거 메커니즘

Fig 2는 기판의 기능화 유무에 따른 두 가지 증착방법에서의 증착표면 형상을 나타낸다. 스프인캐스팅에 의한 증착의 경우, 기판을 기능화하지 않은 경우에도, 박막을 구성하는 단일벽 탄소나노튜브의 네트워크가 정상적으로 형성되어짐을 알 수 있다. 기능화에 따른 증착박막의 형태상의 변화를 관찰해 보면 Fig 2. (a), (b)에서 보는 것처럼 기능화를 실시함으로써 증착박막을 구성하는 탄소나노튜브의 밀도가 증가함과 동시에 박막을 구성하는 개개 튜브의 직경이 작아졌음을 알 수 있다.

반면에, 기능화를 실시하지 않고 스프레이 방법을 적용하여 증착한 경우에는 Fig 2. (c)에 나타난 것처럼 기판 전체적인 탄소나노튜브 네트워크가 형성되지 않고, 여러 개의 섬처럼 파괴된 네트워크의 형상을 나타내고 있다. 이러한 네트워크 파괴현상은 기능화를 실시함으로써 해결되어짐을 알 수 있으나, 형성된 박막의 균일성이 상대적으로 스프인캐스팅 방법에 비해 떨어짐을 알 수 있다.

기능화를 실시하지 않은 경우를 기준으로 발생하는 두 방법에서의 박막형성 결과의 차이는 Fig 3에 표현된 탄소나노튜브 용액 분사의 과정에서 발생하는 분산제 제거 메커니즘의 차이를 이용하여 설명할 수 있다.

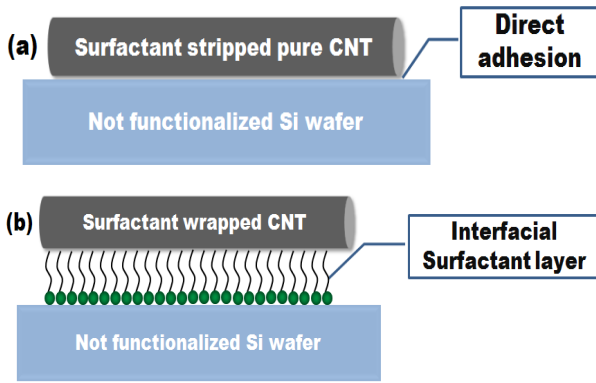


Fig 3. Schematics of the different surfactant stripping mechanism in (a) the dual syringe spin casting and (b) the spray method

스핀캐스팅 방법의 경우, 분사의 과정에서 개별화된 탄소나노튜브 용액과 메탄올이 혼합되는데 이러한 과정에서 탄소나노튜브의 외벽을 둘러싸고 있는 분산제가 대부분 제거되어진다. 따라서 분산제가 제거된 순수한 탄소나노튜브가 기판과 접촉하게 된다. 탄소나노튜브는 본질적으로 소수성(Hydrophobic)의 성질을 가지기 때문에, 탄소나노튜브와 기판과의 계면에서 기판세척간 발생하는 수분의 침투를 방지해 주는 효과를 나타내게 된다. 이러한 결과로 기판을 기능화 하지 않은 경우에도 튜브와 기판과의 결합력이 유지되어 네트워크가 파괴되지 않게 된다. 반면에 스프레이 방법에서는 분사의 과정에서 분산제를 제거해 줄 수 있는 적절한 용매를 사용할 수 없다. 따라서 스프레이 방법으로 기판에 증착된 탄소나노튜브는 Fig 3. (b)에서 보는 것처럼 외벽에 분산제가 둘러 쌓여진 채로 기판에 증착되게 된다. 즉, 탄소나노튜브와 기판과의 사이에 분산제로 이루어진 중간층이 존재하게 된다. 기판 세척의 과정에서 이러한 분산제로 이루어진 중간층은 쉽게 파괴되어 지는데, 이는 분산제는 본질적으로 친수성(Hydrophilic)을 가지기 때문이다. 이처럼 분산제 중간층이 용해됨으로써 기판과 탄소나노튜브 박막사이의 결합력이 현저히 저하되어 Fig 2. (c)처럼 여러 개의 섬의 형태로 탄소나노튜브 네트워크가 파괴된다.

이러한 증착방법에 따른 분산제 제거 메커니즘의 차이를 정량적으로 규명하기 위하여, 각각의 증착방법에 따른 증착박막의 분산제 잔여량을 라만분광(Raman spectroscopy)을 통하여 분석하였다. Fig 4에서 보는 바와 같이 스프레이 방법에 비해 스핀캐스팅 방법이 증착상태를 기준으로 잔여 분산제량이 훨씬 적음을 알 수 있다.

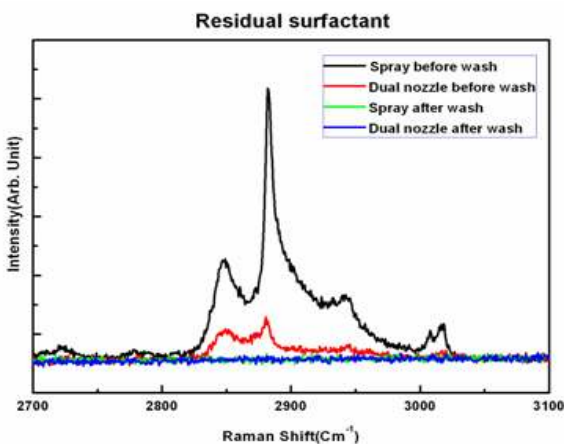


Fig 4. Comparison of residual surfactants in spray and spin casting method before and after washing

3. 2 균일한 박막형성을 위한 최적 증착조건

본 연구에서 목표로 한 기판 전체영역에서 거의 단일층에 가까운 탄소나노튜브 박막을 형성하기 위하여 다양한 증착조건을 적용하여 실험을 실시하였다. 스핀캐스팅과정에서 스핀코터의 회전속도와 기능화 농도를 변수로 적용하여 증착한 박막들의 균일성을 AFM으로 분석하였다. 웨이퍼 전체적으로 균일한 거의 단일층에 가까운 박막을 형성하는 것이 목표이므로 이를 확인키 위해 증착조건별로 얻어진 웨이퍼의 중심부와 가상부의 RMS(Root Mean Square) 조도는 Table 1과 같다.

Table 1. Comparison of RMS roughness according to the various experimental conditions for the SWNT thin film.

Conditions	Spin casting						Spray method
	Func.(mM)		Rotation(krpm)				
	1	10	100	1	3	5	
rms(nm) Center	1.28	1.89	3.77	4.87	2.76	1.89	2.41
Edge	0.71	1.45	0.96	0.46	0.67	1.45	2.73

위 표에서 보는 것처럼 본 연구에서의 최적 증착조건은 10mM의 APTES로 기능화하고 5,000rpm으로 회전하며 스핀캐스팅한 경우이다. 이때 기판 전체적인 평균조도는 중심부와 가상부에서 1.4 ~ 1.8nm수준이었다. 이는 실험에 사용한 탄소나노튜브의 직경을 고려 시(~ 1nm) 거의 단일층에 가까운 증착결과라고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 웨이퍼 스케일에서 탄소나노튜브 박막을 형성하기 위하여 마이크로 노즐(micro nozzle) 기반의 스핀캐스팅 방법을 제안하였다. 기판 기능화를 통하여 증착박막의 접착력과 균일성을 향상시킬 수 있었고, 액상기반 증착시 적절한 용매를 동시분사 함으로써 증착 박막의 균일성과 접착에 영향을 주는 분산제를 분사의 과정에서 거의 제거할 수 있다는 분산제 제거 메커니즘을 제안하였다.

마이크로 노즐 스핀캐스팅이라는 아주 간단하고 빠른 방법을 통하여 거의 단일층에 가까운 네트워크형태의 박막을 형성할 수 있었으며, 이는 전자소자 구현 측면의 응용이 가능할 것으로 여겨진다.

후기

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임(grant number : 2009-0074686)

참고문헌

- Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, A. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, Science, 2004, 305, 1273
- H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, Chem. Phys. Lett., 2005, 408, 433
- X. Li, L. Zhang, X. Wang, I. Shimoyama, X. Sun, W. S. Seo, H. Dai, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 4890
- P. Vichchulada, J. H. Shim, M. K. Lay, J. Phys. Chem. C., 2008, 112, 19186
- D. H. Shin, J. E. Kim, H. C. Shim, J. W. Song, J. H. Yoon, J. D. Kim, S. H. Jeong, J. M. Kang, S. H. Baik, C. S. Han, Nano. Lett., 2008, 8, 4380