

# FED활용을 위한 수직성장 탄소나노튜브의 나노패턴 기술

## Vertically aligned multi-wall carbon nanotybes on nano-patterned substrate for application of Field Emission Display

\*김종원<sup>1</sup>, 장일석<sup>2</sup>, 최대근<sup>2</sup>, 정희진<sup>1</sup>, 김제현<sup>1</sup>, 소범식<sup>1</sup>, 김태환<sup>1</sup>

\*J. W. Kim(jwkim@ghi.re.kr)<sup>1</sup>, W. S. Chang<sup>2</sup>, D. G. Choi<sup>2</sup>, H. J. Jeong<sup>1</sup>, J. H. Kim<sup>1</sup>, B. S. So<sup>1</sup>, T. J. Kim<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 경북하이브리드부품연구원, <sup>2</sup> 한국기계연구원

Key words : Carbon nanotube, Plasma-enhanced chemical vapor deposition, Nano-imprint lithography, Vertical growth, Field emission display

### 1. 서론

탄소나노튜브(carbon Nanotube, CNT)는 다양한 물리, 화학적 성질을 가지고 있어 21세기 첨단 전자정보 산업을 비롯한 많은 첨단산업분야에 폭넓게 이용될 수 있으며, 나노 과학기술 분야의 핵심소재로 세계적으로 관심이 집중되고 있다 [1]. 그러나 광범위한 첨단 분야에 탄소나노튜브의 응용이 가능함에도 불구하고 그 활용이 널리 확산되지 못하는 이유는 이들의 성장 제어가 어렵고, 불규칙하다는 점 때문이다. 이를 위하여 본 연구는 수직 배양합성 및 저온 합성, 고순도 합성이 용이한 플라즈마 화학 기상 증착법(Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PE-CVD)과 대면적 기판의 구조제어가 용이한 나노임프린트 리소그래피(Nano-imprint lithography, NIL) 기술을 적용하였다 [2, 3].

나노임프린트 리소그래피 기술은 경제적이고도 효과적으로 나노구조물을 제작할 수 있는 기술로, 나노구조물이 각인된 스탬프(stamp)를 기판 위에 스핀코팅(spin-coating) 또는 디스펜싱(dispensing)된 레지스트(resist)의 표면에 눌러 나노구조물을 전사하는 기술이다.

이렇게 얻어진 나노 패턴 위에 탄소나노튜브를 성장시켜 무질서하게 성장한 탄소나노튜브와 전기 방출(Field Emission) 특성을 평가하여 비교하였다.

### 2. 탄소나노튜브 성장

그림 1은 본 실험에서 사용한 플라즈마 화학 기상 증착 장치의 개략도이다. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 기판은 접지된 하부전극 위에 놓이게 하였다. 균일한 탄소나노튜브의 성장을 위하여 상부전극 주위의 샤워링으로부터 원료 기체를 주입하였다. DC 전원으로 전류를 일정하게 흐르게 하였고, 상부전극으로부터 양전하를 인가하여 하부전극 중심으로 플라즈마를 발생시켜 탄소나노튜브의 수직 성장에 도움을 주었다. 탄소 반응 촉매로 Fe를 증착한 Si 기판을 이용했고, 에칭 및 반응가스로 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)를 사용했다.

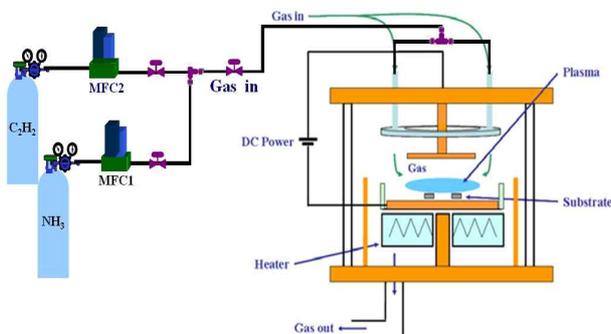


Fig. 1 Schematic of the direct current plasma enhanced chemical vapor deposition system.

### 3. 나노임프린트 리소그래피

먼저 나노구조물이 각인된 투명재질의 용융 실리카 스탬프를 제작하고 점착방지막을 처리한다. 그리고 프라이머(primer) 층을 형성하고 광경화 수지인 폴리우레탄 아크릴레이트 (Polyurethane acrylate, PUA)를 투명한 PET기판 위에 도포한 후 제작한 스탬프를 누르면서 365 nm 파장의 자외선을 180 초 동안 조사하여 경화시키게 된다. 이렇게 만들어진 몰드를 다시 광경화 수지가 도포된 기판 위에 동일한 방법으로 전사하고 자외선을 조사하여 원하는 패턴을 형성하게 된다. 최종적으로 실리콘 기판 위에 전사된 고분자 박막에 산소 플라즈마 에칭 공정을 거쳐 패턴 부분에 남아있는 잔존 층을 제거하면 된다. 그림 2는 실리카 스탬프로 제작한 폴리우레탄 아크릴레이트 몰드와 이 몰드로 실리콘 기판 위에 전사하여 얻는 나노 패턴을 원자현미경으로 분석한 것이다.

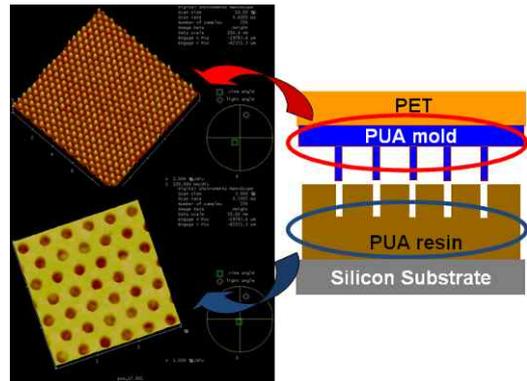


Fig. 2 Shows schematic of polyurethane acrylate(PUA) mold and AFM images

### 4. 결과 및 고찰

탄소나노튜브를 원하는 곳에 선택적으로 성장시키고 대면적의 패턴을 얻기 위한 실험으로 2in 실리콘 기판 전면에서 나노임프린트를 실시하였다.

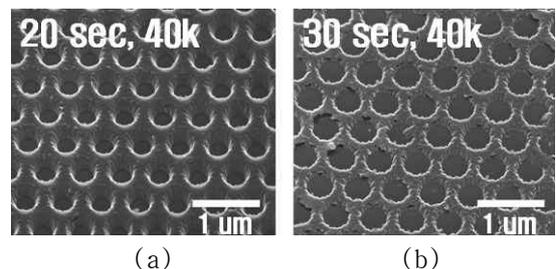


Fig. 3 SEM images show the deposition layer of Fe catalyst on a nano-patterned substrate. Residual layer was removed by O<sub>2</sub> plasma ashing for 20sec (a) and 30sec (b).

그림 3은 전사된 패턴 부위에 남아있는 폴리우레탄 아크릴레이트 층을 산소 플라즈마 에칭공정을 각각 20초, 30초 진행하여 제거 하였다. 에칭 시간이 길어짐에 따라 Fe dot의 지름이 200nm에서 300nm로 증가하는 것을 알 수 있다. 이렇게 얻어진 패턴을 이용하여 3 nm 두께의 Fe dot을 얻었고 그 위에 탄소나노튜브를 성장한 것이 그림 4이다. 탄소나노튜브는 Fe 금속촉매가 있는 곳에서만 선택적으로 성장하였고 Fe dot의 지름이 200nm인 탄소나노튜브의 지름과 길이는 각각 60 nm와 400 nm 이고 지름이 300 nm인 Fe dot의 탄소나노튜브 지름과 길이는 각각 50 nm와 250 nm 이었다. Fe dot 크기가 커질수록 탄소나노튜브의 길이 증가가 더 이상 이루어지지 않고 오히려 그 길이가 감소하며 더 많은 개수의 탄소나노튜브가 성장함을 관찰하였다. 이는 dot의 지름이 증가 할수록 더 많은 탄소나노튜브 핵이 발생하게 되어 탄소나노튜브의 최대 성장을 방해했음을 짐작할 수 있다. 또한 Fe dot의 지름을 충분히 작게 만들었을 때 탄소나노튜브의 크기 분포를 최소화 하고 원하는 곳에 선택적으로 한 가닥씩 성장시킬 수 있을 것으로 기대된다.

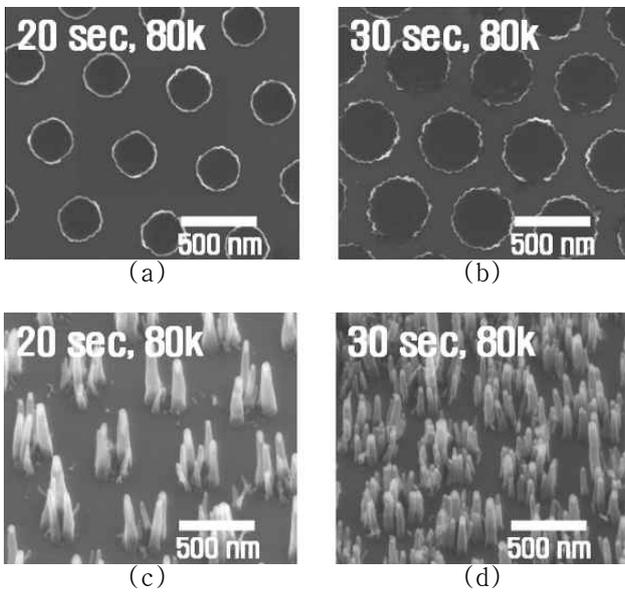


Fig. 4 SEM images show nano-patterned Fe catalyst dots (a) and (b) after lift off. And (c) and (d) show CNT morphology

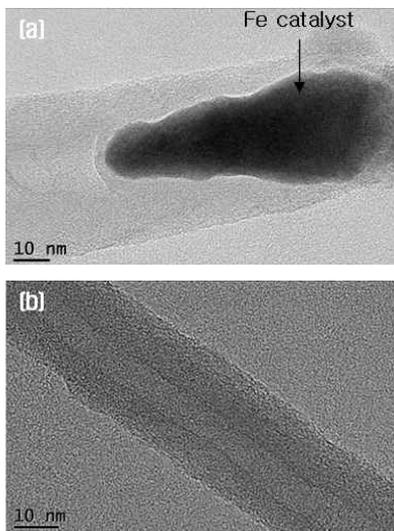


Fig. 5 TEM images of the CNT removed from the substrate, respectively. (a) shows the presence of Fe at the tip of CNTs and (b) shows grapheme plasmas are clearly visible.

그림 5의 투과전자현미경(TEM) 사진은 본 실험을 통해 얻어지는 탄소나노튜브가 Fe 촉매 금속을 나노튜브 끝에 포함하는 tip-type이었으며, 다층벽 탄소나노튜브로 성장하였음을 보여준다.

일반적으로 전계방출 특성은 전극간의 거리가 무질서하거나 밀집해 있는 구조 보다 일정한 비율의 간격을 두고 규칙적으로 배치했을 경우 효율이 극대화 되는 것으로 알려져 있다 [4]. 그림 6은 나노임프린트 기술을 적용한 패턴된 탄소나노튜브와 무질서하게 성장시킨 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 비교하였다. 실험결과 나노패턴된 탄소나노튜브의 전계방출 특성이 상대적으로 3배 뛰어난 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 금속성을 갖는 탄소나노튜브를 대면적으로 원하는 곳에 선택적으로 일정 길이를 갖도록 성장시킬 수 있는 기술을 개발함으로써 대면적으로 구현하기 힘들었던 FED(Field emission display)용 전극으로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

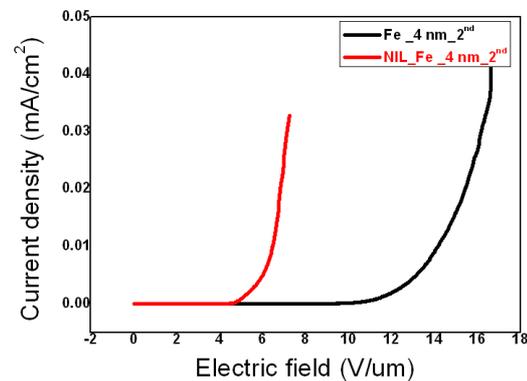


Fig. 6 Electric field J-E curve for a CNT cathode

## 5. 결론

나노임프린트 기술로 대면적의 나노패턴을 얻었고 Fe dot의 크기가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 개수가 기하급수적으로 증가하여 길이 성장에 악영향을 끼쳤다.

플라즈마 기상 화학 증착법을 이용한 탄소나노튜브 합성은 저온 성장, 선택적 성장 그리고 길이 제어의 장점을 가지고 있고 나노임프린트 기술의 적용으로 탄소나노튜브의 대면적 성장까지 가능하게 되었다. 이러한 결과로부터 대면적으로 구현하기 힘들었던 FED(Field emission display)용 전극으로 활용이 가능할 뿐만 아니라 나노구조의 고성능 전극으로 IT 및 BT 등 산업 전반에 다양하게 사용될 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. Xie, S., Pan, W. Li. Z., Chang, B. and Sun, L., " Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube", J. Phys. Chem. Solids, 61, 7, 1153-1158, 2000.
2. Kibria, A. K. M. F., Mo, Y. H., Yun, M. H., kim, M. J. and Nahm, K. S., "Effects of Bimetallic Catalyst Composition and Growth Parameters on the Growth Density and Diameter of Carbon Nanogybes, Kor. J. Chem. Eng., 18, 2, 208-214, 2001
3. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P.J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in Polymers", Appl. Phys. Lett. 67, 3114, 1995
4. L. Wei, X. Zhang, C. Lou, Z. Y. Zhu, "Influence of charge deposition in a field-emission display panel", Appl. Surface Science 254, 2096-2101, 2008