

산소플라즈마 에칭공정을 응용한 탄소나노튜브 Array 길이 제어 연구

송유진 · 강성준*

한국표준과학연구원 산업측정표준본부, 대전 305-340

(2009년 10월 26일 받음, 2009년 11월 17일 수정, 2009년 11월 19일 확정)

탄소나노튜브 Array를 고성능의 전자소자로 응용하고자 함에 있어, 탄소나노튜브의 전기적 특성을 결정짓는 길이와 직경을 제어하는 일은 매우 중요하다. 본 연구에서는 비교적 간단한 공정을 통하여 탄소나노튜브의 길이를 제어하는 기술을 개발 하였다. 기판에 평행하게 정렬된 탄소나노튜브 Array 박막을 열화학적상증착법을 이용하여 성장 시킨 후, 간단한 포토 리소그래 피 공정과 산소 플라즈마 에칭 공정을 통하여 균일한 길이의 탄소나노튜브 Array를 기판위에 형성하였다. 본 연구를 통하여 개발된 균일한 길이의 고품도 탄소나노튜브 Array는 대면적의 나노전자 소자뿐만 아니라, 태양전지, 바이오센서 등에 적용할 수 있다.

주제어 : 탄소나노튜브 Array, 길이 제어, 산소 플라즈마 에칭

I. 서 론

현대의 정보화 사회를 이끌어온 반도체 기술의 발전은 소자의 소형화를 통하여 집적도와 동작속도를 높이면서 가능하였다. 반도체 소자의 소형화 추세를 잘 설명하는 무어의 법칙에 따르면 2015년을 전후하여 현재의 반도체 기술이 소형화의 한계에 도달하게 되어 지금까지의 기술발전 추세를 더 이상 지속할 수 없을 것이라는 전망이 대두되어 이러한 기술적 한계를 극복할 수 있는 대안으로서 나노기술이 부각되고 있다 [1]. 이러한 나노기술 중 새로운 물질의 합성과 산업적 응용성에 있어 가장 크게 각광을 받고 있는 물질중의 하나가 바로 탄소나노튜브이다. 이를 이용해 현재의 반도체 기술의 한계를 극복할 나노전자소자, 태양전지, 고감도 나노센서, 바이오칩, 고강도 소재용 복합체 등 여러 분야에 걸친 응용연구가 지속적으로 발표되고 있다. 탄소나노튜브는 직경 및 감긴 형태에 따라 전기적 특성과 에너지 밴드 갭이 달라지고, 일차원적 구조를 가지고 있어 특이한 양자효과를 나타낸다. 또한 직경을 수 nm 이하의 수준으로 합성할 수 있어서 현재의 차세대 나노소자의 응용이 가능하다 [2-10].

그러나 탄소나노튜브 소자의 상용화를 위해서는 고순도

의 탄소나노튜브의 대량 생산뿐만 아니라 그 기능에 따라 다양한 구조의 탄소나노튜브 박막의 제작이 필요하다. 따라서 탄소나노튜브를 각종 소자에 응용하기 위한 일차적인 선행 기반 기술로는 탄소나노튜브의 길이를 조절하며, 자유롭게 원하는 길이의 탄소나노튜브 박막을 제작하는 기술이 반드시 개발되어야 하며, 이차적으로는 탄소나노튜브를 이용한 각종 소자기능제어 기술을 개발해야 한다 [11-12]. 기존에는 소량의 AFM tip용으로 사용하기 위한 탄소나노튜브에 전류나 압력을 가하여 결함이 있는 곳에서 끊어지게 하거나 단순히 성장조건을 조절하는 방법을 통해 탄소나노튜브의 길이를 제어하였다 [13-16]. 하지만 이러한 방식은 원하는 길이로 탄소나노튜브를 제작하기 위해 매번 성장조건을 변화시켜주어야 하고 전체적으로 균일하게 원하는 길이로 대량의 탄소나노튜브를 제어하는 것이 어렵다. 하지만 본 논문에서 제시한 기술을 이용하면 간단하게 탄소나노튜브의 길이를 제어할 수 있어 소량의 탄소나노튜브의 길이를 제어하는 것이 아닌 wafer scale에서의 대면적의 탄소나노튜브 Array 박막의 길이를 조절함으로써 좀 더 효율적인 소자응용이 가능하다. 본 연구에서는 최근 개발된 대면적 탄소나노튜브 Array [3,17] 박막내의 탄소나노튜브 길이를 제어하기 위하여 간단한 포토 리소그래피

* [전자우편] junkang@kriss.re.kr

공정과 산소 플라즈마 에칭 공정을 사용하여 원하는 길이의 탄소나노튜브 Array를 기판과 평행한 방향으로 정렬시키는 기술을 개발하였다. 또한, 동일한 기술을 응용하여 투명 플라스틱위에 전면 코팅된 전도성 탄소나노튜브 투명전극의 패터닝이 쉽게 되는 것을 발견하였고, 이를 응용하여 탄소나노튜브 전도성 투명전극을 RFID 안테나 형태로 에칭 하는데 성공하였다.

II. 실험

탄소나노튜브 Array 박막의 성장은 열화학기상증착법을 사용하였다. 탄소나노튜브를 기판과 평행하게 정렬시키기 위해, 특정한 방향성을 갖는 단결정 퀴즈 (st-cut quartz) 기판을 사용하였다 [17]. 탄소나노튜브 성장 전처리 과정으로 1000 °C에서 10 시간 동안 기판을 열처리하였으며, 탄소나노튜브 성장 촉매로는 0.1~0.3 nm 두께의 철을 전자빔 증착기를 이용하여 포토리소그래피 공정으로 패터닝된 기판위에 형성 시켰다. 철 촉매가 증착된 퀴즈 기판을 공기

중에서 900 °C로 1 시간 동안 열처리하여 균일한 크기의 철 나노입자 형태를 만들어주었다. 이후, 일반적인 열화학 기상증착 탄소나노튜브 성장법을 이용하여 기판과 평행한 정렬된 탄소나노튜브 박막을 제작하였다 [18]. 탄소나노튜브 성장은 925 °C에서 30 분 동안 퀴즈 튜브에서 이루어졌다. 퀴즈 튜브에 아르곤(Argon; Ar)과 수소(Hydrogen; H₂)를 1 : 3으로 섞어 에탄올 버블러(ethanol bubbler)를 통해 소스 가스인 에탄올 증기를 흘려준다. 이때의 가스 유량은 Ar : H₂=20 sccm(standard cubic centimeter per minute) : 60 sccm이다.

이렇게 제작된 탄소나노튜브 박막위에 Fig. 1에서와 같이 포토 리소그래피 공정으로 패터닝을 하고 산소 플라즈마 에칭을 사용하여 탄소나노튜브를 균일한 길이로 제어하였다. 먼저 Fig. 1과 같이 정렬된 탄소나노튜브 박막의 표면 위에 감광제(AZ 5214)를 도포하고 1 분 동안 100 °C에서 건조시켜 탄소나노튜브 박막 위에 감광막을 형성한다. 탄소나노튜브 박막 위에 형성된 감광막으로 패터닝을 하기 위해 원하는 패턴의 마스크를 위에 놓고, 노광(MA6, SUSS MicroTec; 870 W, 9 sec) 한 후 노광된 부분의 감광막을

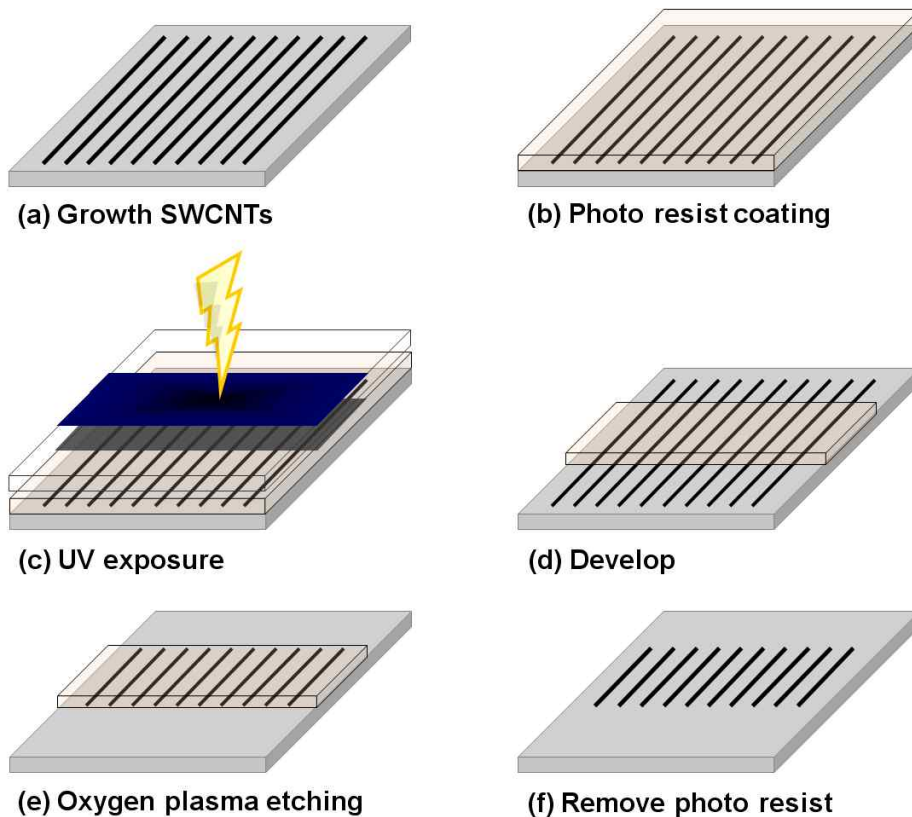


Figure 1. Schematic illustration of a etching process for uniform length of SWCNTs.

제거한다. 그 뒤 산소 플라즈마 에칭(Plasma system V6-G, Plasma finish GmbH, Germany; 30 Pa, 20 mL/min O₂, 300 W, 5 min)을 이용해 탄소나노튜브를 제거한 뒤 남아있는 감광막을 제거한다. 이러한 공정이 끝나면 쿼츠 기판 위에는 균일한 길이의 고밀도 탄소나노튜브 Array 패턴이 형성된다. 탄소나노튜브의 길이와 직경을 확인하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; Hitachi, S-4800)과 AFM(Atomic Force Microscope; PSIA, XE-150)을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

균일한 길이의 고밀도 탄소나노튜브 Array 패턴을 형성한 뒤 Fig. 2와 같이 FE-SEM으로 확인하였다. 감광막으로 덮이지 않았던 부분의 탄소나노튜브는 매우 깨끗하게 제거되었고, 이때의 산소 플라즈마 에칭은 30 Pa의 압력에서 300 W로 5 분 동안 이루어졌다. 각각의 탄소나노튜브 패턴은 100 μm의 폭에 길이는 20, 30, 50, 70 μm이다. 이 결과, 탄소나노튜브를 원하는 길이로 쉽게 제어할 수 있음을 확인하였다. 산소 플라즈마 에칭 조건에 따른 탄소나노튜브의 에칭 정도를 조사하기 위해 시간과 전력을 Fig. 3과 같이 변화 시켜보았다. 산소 플라즈마 에칭 전력은 100 W, 300 W로 하였고 각각의 전력에 대한 에칭 시간은 1 분, 3 분, 5 분으로 하였다. 산소 플라즈마 에칭 조건의 변화에 따라 탄소나노튜브의 에칭 정도도 달라짐을 FE-SEM으로 확인하였다. FE-SEM 결과, Fig. 3의 (a), (d)의 100 W에서 1 분, 300 W에서 1 분 동안 에칭 했을 때, 깨끗하게 에칭이 되지 않아 패턴이 아닌 곳에도 탄소나노튜브가 다량 존재하였고, Fig. 3의 (b), (c) 100 W에서 3 분 이상 에칭 했을 때에도 패턴 끝부분에 몇 개의 탄소나노튜브가 제거

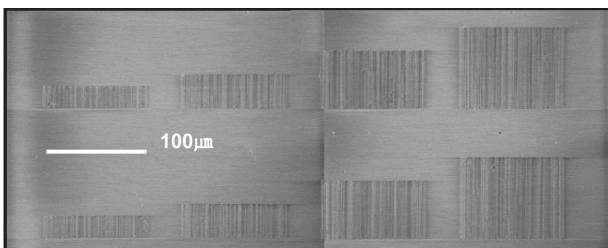


Figure 2. FE-SEM image of Uniform length of SWCNTs. (20, 30, 50, 70 μm)

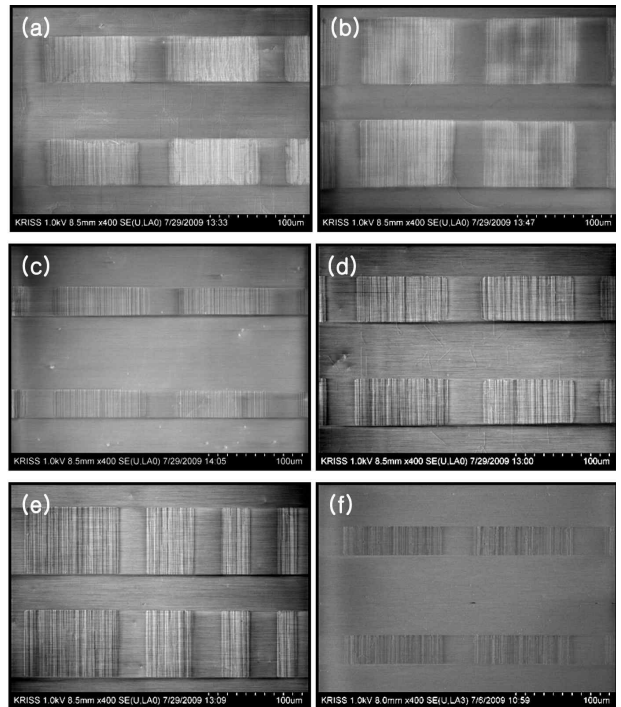


Figure 3. FE-SEM image of SWCNTs after etching at different oxygen plasma etching condition. (a) 100 W, 1 min, (b) 100 W, 3 min, (c) 100 W, 5 min, (d) 300 W, 1 min, (e) 300 W, 3 min and (f) 300 W, 5 min.

되지 않고 남아있었다. 탄소나노튜브는 산소 플라즈마 에칭 조건이 Fig. 3의 (e), (f)처럼 300 W에서 3 분 이상일 때, 깨끗하게 에칭 되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2의 균일한 길이로 에칭된 탄소나노튜브 패턴을 AFM을 이용해 측정된 뒤 탄소나노튜브의 직경을 확인하였다. AFM측정은 5×5 μm² 크기로 스캔하여 100 개 이상의

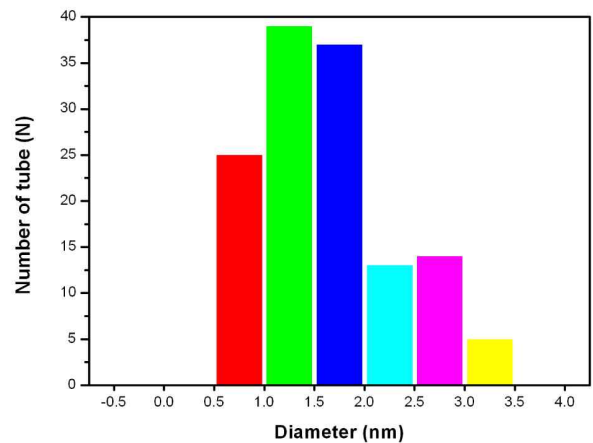


Figure 4. SWCNTs diameter distribution measured from AFM data.

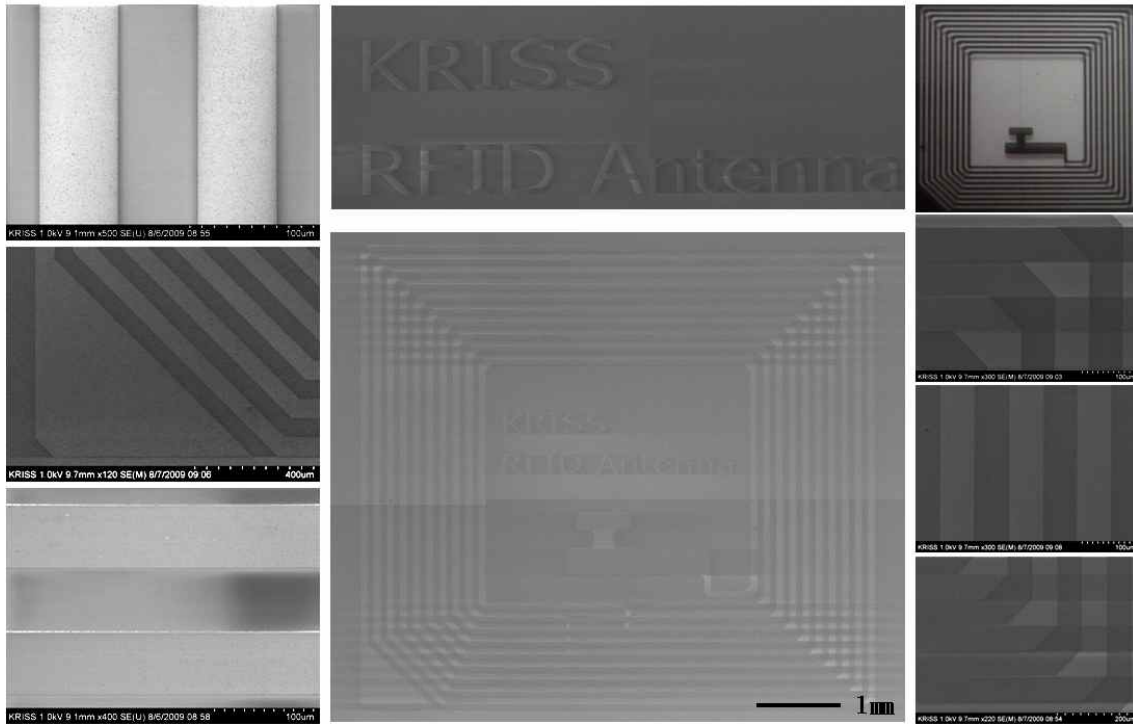


Figure 5. Full carbon nanotube RFID antenna. FE-SEM image with 1mm scale bar.

탄소나노튜브의 직경을 확인하고, Fig. 4에 확인된 탄소나노튜브의 직경 분포를 그래프로 나타내었다. 탄소나노튜브의 직경은 0.5~3.5 nm에 분포되어 있었고, 평균 직경은 1.64 nm로 확인되었다. 탄소나노튜브의 직경이 1~2 nm에 57% 정도가 분포되어 있었다.

앞의 포토 리소그래피와 산소 플라즈마 에칭 기술을 응용하여 탄소나노튜브 투명전극을 쉽게 RFID 안테나 모양으로 형성하는 것이 가능하다. 먼저 쿼츠 기판에 탄소나노튜브의 촉매인 철 나노입자를 고르게 형성한 뒤, 고밀도의 탄소나노튜브 박막을 제작한다. 이 탄소나노튜브 박막 위에 포토 리소그래피 공정을 이용해 RFID 안테나 모양의 감광막을 형성하고 산소 플라즈마 에칭을 한다. 그 뒤 감광막을 제거하면 Fig. 5와 같이 탄소나노튜브 투명 박막을 RFID 안테나 모양으로 쉽게 제작할 수 있다. Fig. 5의 밝은 영역은 고밀도의 탄소나노튜브 network 박막이 형성된 것으로 코일 안테나로 활용할 수 있게 된다. 하지만 이 방법으로는 탄소나노튜브 박막이 에칭된 Fig. 5의 어두운 영역에도 철 나노입자가 남아있게 된다. 철 나노입자를 남기지 않고 탄소나노튜브 패턴을 만들려면, 우선 깨끗한 기판 위에 포토 리소그래피 공정을 통하여 반전된 RFID 안테나 모양의 감광막을 형성하고, 전자빔 증착기를 통하여 철 나

노입자를 증착시킨 후 감광막을 제거한다. 이 과정을 통하여 RFID 안테나 모양의 철 촉매가 기판위에 형성되어지고, 이를 이용하여 탄소나노튜브 성장과정을 거치면 고밀도의 탄소나노튜브 network 박막이 RFID 안테나 모양으로 성장되고 철 촉매가 없는 영역에서는 정렬된 탄소나노튜브 박막이 형성된다. 마지막으로 간단한 포토 리소그래피 공정을 통하여 다시 RFID 안테나 구조위에 감광막을 입힌 후, 산소 플라즈마 에칭을 이용하면 감광막 패턴 이외의 정렬된 탄소나노튜브를 모두 제거 할 수 있어 완벽한 고밀도 탄소나노튜브 RFID 안테나 구조를 형성할 수 있다. 이 기술을 적용하면 금속이 아닌 탄소나노튜브 박막으로만 이루어진 투명 RFID 안테나를 쉽게 만들 수 있을 것으로 예상되며, 향후 나노전자소자, 태양전지, 센서, 바이오칩 등 많은 영역에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구를 통하여 간단한 포토 리소그래피와 산소 플라즈마 에칭 공정을 통하여 기존의 방법으로는 어려웠던 탄소나노튜브의 길이를 균일하게 제어하는 기술을 개발 하였

다. 이를 통하여 균일한 길이의 고밀도 탄소나노튜브 Array를 20, 30, 50, 70 μm 의 길이로 기판위에 형성하는데 성공하였다. 본 연구를 통하여 개발된 탄소나노튜브 길이 제어 기술은 공정이 매우 간단하여 산업체에 바로 적용 가능하며 이를 통하여 나노 전자소자뿐만 아니라 태양전지, 센서 등에 응용 가능할 것으로 기대된다. 특히 본 공정은 탄소나노튜브의 길이 제어뿐만 아니라, 기존의 전면 탄소나노튜브 투명 전극의 자유로운 패터닝을 가능케 하여, 탄소나노튜브 투명전극을 RFID 안테나와 같은 형태로 쉽게 변환시킬 수 있는 등 그 응용성은 무한한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2009년 한국학술진흥재단(KRF)의 과제 (Grant No. 2009-0070853)와 기초기술연구회(KRCF)가 지원하는 한국표준과학연구원의 “Development of Advanced Industrial Metrology” 과제의 연구비에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Semiconductor Industry Association (2000).
- [2] J. Ahn, H. Kim, K. J. Lee, S. Jeon, S. J. Kang, Y. Sun, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, *Nature Nanotechnol.* **15**, 1754-1757 (2006).
- [3] S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, S. Rotkin, and J. A. Rogers, *Nature Nanotechnol.* **2**, 230-236 (2007).
- [4] Z. Chen, J. Appenzeller, Y-M. Lin, J. S. Oakley, A. G. Rinzler, and J. Tang, *Science* **311**, 1735 (2006).
- [5] G. F. Close, S. Yasuda, B. Paul, S. Fujita, and H-SP. Wong, *Nano Lett.* **8**, 706 (2008).
- [6] A. E. Aliev, J. Oh, M. E. Kozlov, A. A. Kuznetsov, S. Fang, and A. F. Fonseca, *Science* **323**, 1575-1578 (2009).
- [7] C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins, and R. Martel, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 183104 (2006).
- [8] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H-J. Prall, G. Dennler, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233506 (2006).
- [9] S. K. Lee, J. H. Moon, S. H. Hwang, G. C. Kim, D. Y. Lee, D. H. Kim, and M. H. Jeon, *J. Korean Vac. Soc.* **17**, **1**, 67 (2008).
- [10] S. I. Jung, S. K. Choi, and S. B. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **17**, **4**, 365 (2008).
- [11] S. J. Kang, C. Kocabas, H-S. Kim, Q. Cao, M. A. Meitl, D-Y. Khang, and J. A. Rogers, *Nano Lett.* **7**, 3343-3348 (2007).
- [12] S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, and K. Hata, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143115 (2008).
- [13] K. Liu, Y. Sun, L. Chen, C. Feng, X. Feng, K. Jiang, Y. Zhao, and S. Fan, *Nano Lett.* **8**, 700-705 (2008).
- [14] S. K. Pal, S. Talapatra, S. Kar, L. Ci, R. Vajtai, T. Borca-Tasciuc, L. S. Schadler, and P. M. Ajayan, *Nanotechnol.* **19**, 045610 (2008).
- [15] J. Martinez, T. D. Yuzvinsky, A. M. Fennimore, A. Zettl, R. García, and C. Bustamante, *Nanotechnol.* **16**, 2493 (2005).
- [16] S. Akita and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4887 (2002).
- [17] C. Kocabas, S. J. Kang, T. Ozel, M. Shim, and J. A. Rogers, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17879 (2007).
- [18] G. Zhang et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 16141 (2005).

Control the Length of Carbon Nanotube Array by Using Oxygen Plasma Etching Process

Yoojin Song and Seong Jun Kang*

Division of Industrial Metrology, Korea Research Institute of Standards and Sciences, Daejeon 305-340

(Received October 26, 2009, Revised November 17, 2009, Accepted November 19, 2009)

We developed a simple method to control the length of carbon nanotube array by using oxygen plasma etching. In this way, we could obtain a carbon nanotube with a uniform length (20, 30, 50, 70 μm), that was parallel to the substrate. Moreover, our growing method of carbon nanotube array gives a uniform diameter $\sim 3.5\text{nm}$, which is consistent with our previous results. Using the same etching method, we demonstrated the carbon nanotube radio frequency identification (RFID) antenna. The results could be useful for carbon nanotube applications such as flexible and transparent conductive films.

Keywords : Carbon nanotube, Uniform length, Oxygen plasma etching

* [E-mail] junkang@kriss.re.kr