산업융합연구 제20권 제10호 pp. 33-38, 2022
ISSN 2635-8875 / e-ISSN 2672-0124
DOI : https://doi.org/10.22678/JIC.2022.20.10.033

아르곤 상압플라즈마를 이용한 CNT 코팅 공정 기술 개발

김경보[1], 이종필[2], 김무진[3*]
[1]인하공업전문대학 재료공학과 교수, [2]중원대학교 전기전자공학과 교수, [3]강남대학교 전자공학과 교수

Development of CNT Coating Process using Argon Atmospheric Plasma

Kyoung-Bo Kim[1], Jongpil Lee[2], Moojin Kim[3*]
[1]Professor, Department of Materials Science and Engineering, Inha Technical College
[2]Professor, Department of Electrical and Electronic Engineering, Jungwon University
[3]Professor, Department of Electronic Engineering, Kangnam University

요 약 본 논문에서는 용액 기반의 탄소나노튜브(CNT: Carbon Nano-tube)를 전자기기의 전도성 소재로 사용하기 위하여 쉽고 빠르게 형성하는 방법에 대해 연구하였다. 이를 위해 스핀 코팅 방법 및 아르곤 상압플라즈마 공정을 적용하여 글라스 위에 CNT 박막 코팅을 진행하였다. 코팅 횟수에 따른 전기적, 물리적 특성 변화를 관찰하기 위하여 1회부터 5회까지 동일한 방법으로 형성된 샘플을 제작하였고, 각 샘플에 대해 표면 형상, 반사도, 투과도, 흡수율 및 표면 저항을 측정하였다. 현미경을 이용하여 관찰했을 때 횟수가 늘어날 때 글라스 상에 검은 형상이 더 잘 관찰되며, 특히 스핀코팅에 의해 가운데 영역이 더 검게 관찰되는 것을 알 수 있다. 코팅 수가 증가함에 따라 측정 파장의 전 영역에서 투과도는 감소, 반사도 및 흡수율은 증가하였다. 또한, 파장이 감소함에 따라 투과율은 감소, 반사도 및 흡수율은 증가한다. 전기적인 특성의 경우, 2번 코팅했을 때 전도도가 상당히 향상됨을 확인할 수 있었으며, 추가 코팅에 의해서 전도도 감소가 관찰되지만, 큰 변화를 보이지는 않았다. 결론적으로 CNT를 투명전극으로 대체하기 위해서는 반사도 및 전기전도도를 함께 고려하여 코팅 횟수를 고려해야 하며, 2회가 최적임을 알 수 있다.

키워드 : 탄소나노튜브, 아르곤 상압플라즈마, 반사도, 투과도, 흡수율, 표면 저항

Abstract In this paper, a simple method of forming a solution-based carbon nanotube (CNT) for use as a conductive material for electronic devices was studied. The CNT thin film coating was performed on the glass by applying the spin coating method and the argon atmospheric pressure plasma process. In order to observe changes in electrical and physical properties according to the number of coatings, samples formed in the same manner from times 1 to 5 were prepared, and surface shape, reflectance, transmittance, absorbance, and sheet resistance were measured for each sample. As the number of coatings increased, the transmittance decreased, and the reflectance and absorptivity increased in the entire measurement wavelength range. Also, as the wavelength decreases, the transmittance decreases, and the reflectance and absorption increase. In the case of electrical properties, it was confirmed that the conductivity was significantly improved when the second coating was applied. In conclusion, in order to replace CNT with a transparent electrode, it is necessary to consider the number of coatings in consideration of reflectivity and electrical conductivity together, and it can be seen that 2 times is optimal.

Key Words : Carbon nanotube, Argon atmospheric pressure plasma, Reflectance, Transmittance, Absorbance, Sheet resistance

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (No. 2021R1F1A1046135).
*Corresponding Author : Moojin Kim(moojinkim7@kangnam.ac.kr)
Received July 4, 2022 Revised August 4, 2022
Accepted October 20, 2022 Published October 28, 2022

1. 서론

반도체는 우리 생활에 반드시 필요한 중요한 물질이며, 대표적인 반도체 물질로는 단일 원자로 이루어진 실리콘(Silicon: Si)이 있으며, 컴퓨터나 스마트폰의 핵심 연산을 수행하는 시스템 반도체뿐만 아니라 데이터를 저장하는 메모리 반도체 등 다양한 분야에 활용된다[1].

2가지 서로 다른 원소로 구성된 갈륨비소(Gallium Arsenide: GaAs), 갈륨질소(Gallium Nitride: GaN), 인듐인(Indium Phosphide: InP)가 있으며, 이러한 화합물반도체(Compound Semiconductor)는 빛과 연관된 분야, 즉 LED(Light Emitting Diode)와 레이저 등에 적용되는 광전자소자(Optoelectronic Device)의 활성층 소재다[2]. 3원소 반도체로서는 인듐갈륨비소(InGaAs), 갈륨비소안티몬(Gallium Arsenide Antimony: GaAsSb)와 구리인듐갈륨셀레늄(Copper indium gallium selenide: CIGS)의 4원소 반도체도 사용되고 있다[3].

반도체 공정 기술의 발달로 반도체용 박막 필름에 대한 연구가 진행되었고, 플라즈마를 이용한 화학적인 진공장비(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 증착 기술로 고품질의 비정질 실리콘 막을 태양전지(Solar Cell)에 적용되어 상용화 시켰다[4]. 이후 플렉서블 전자소자에 대한 사회적인 요구로 비정질 실리콘 막의 전기적인 특성을 향상시키기 위하여 결정질 폴리실리콘(Polycrystalline Silicon: poly-Si)이 개발되었다[5]. 현재 이 막은 삼성전자에서 출시중인 갤럭시 폴드 및 Z-flip 스마트폰의 구성요소인 박막트랜지스터의 반도체를 구성한다.

탄소(Carbon: C)는 흑연, 다이아몬드 및 석탄의 주원소로 최외각 전자가 4개인 실리콘과 같이 반도체로 사용될 수 있는 가능성을 가졌지만, 실리콘에 비해 큰 주목을 받지 못했다. 하지만, 2000년대 초에 러시아의 물리학자 가임과 노보셀로프가 연필과 투명테이프를 이용한 반복적인 물리적 박리 방법으로 Fig. 1(a)에서 보여주는 것처럼 그래핀(Graphene)을 구현할 수 있는 기술을 세계 최초로 개발하였고 이러한 공로를 인정받아 노벨상을 수상하였다[6]. 탄소들이 육각형의 꼭짓점에 있는 넓게 구성된 벌집 모양의 2차원 형태의 평면 구조를 나타낸다. 즉, 탄소 원자 한 층이 2차원적으로 형성되어 있으며 그 두께는 약 2Å이다. 전기적인 특성이 우수하다고 알려진 두체 중에서 가장 전도성이 우수한 구리 금속보다 100배 이상으로 뛰어나고, 실리콘 반도체보다 전자의 이동도가 100배 높다고 알려져 있다. 이는 전자소자의 속도를 이론적으로 100배 이상 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 강도는 강철보다 강하며, 늘리거나 구부려도 전기적 성질을 유지하기 때문에 플렉서블이나 롤러블 전자소자 분야로의 응용이 가능하다. 하지만, 작은 크기의 기판에 구현된 그래핀 박막은 개발되어 판매되고 있지만, 매우 비싸기 때문에 양산을 위해서는 저가격, 대면적 구현이 필요한 소재이다.

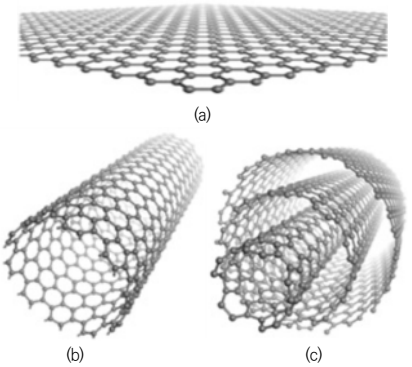


Fig. 1. Images showing the structure of (a) graphene composed of one layer of carbon atoms, (b) single-wall carbon nanotube, and (c) multi-wall carbon nanotube

다른 탄소 동소체로 원통형의 나노 크기이며, 일본인 이이지마에 의해서 1991년에 그래핀보다 먼저 발견된 Fig. 1(b)의 탄소나노튜브(Carbon Nanotube: CNT)의 단일벽 CNT(Single Wall CNT: SWCNT)가 있다[7]. 이 나노 구조체는 2차원 그래핀을 원통형 모양으로 만든 형태로 속이 비어있는 튜브로 만들어질 때의 각도와 지름에 따라 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 기계적으로 철 및 알루미늄보다 강하고 가벼우며, Fig. 1(c)의 지름이 다른 SWCNT가 여러 개 붙어서 만들어진 다발형 CNT(Muti Wall CNT: MWCNT) 형태는 전자가 길이 방향으로 잘 이동할 수 있기 때문에 전도도가 높은 금속의 특징을 보인다. 본 연구에서는 전자기기의 전도성 박막을 대신할 수 있도록 쉽고 빠르게, 적은 비용으로 CNT 막을 형성하는 것이다.

2. 선행연구

현재 CNT는 진공 장비를 이용한 건식이나 용액 기반

의 습식 방법으로 코팅할 수 있으며, 다양한 센서나 투명 전도성 필름에 대한 연구가 이루어지고 있다[8-10].

CNT가 물과 혼합되어 수용액으로 제조되어 있는 용액을 이용하여 유리에 CNT를 코팅할 수 있는 새로운 공법에 대해 논하고자 한다. 기존에는 CNT 코팅 후 기판상에 남아있는 용매를 제거하기 위하여 퍼니스(Furnace: Fig. 2(a))나 핫 플레이트(Hot plate: Fig. 2(b))와 같은 열을 발생시키는 장비를 이용하였지만, 본 논문에서는 이러한 장비를 대신한 아르곤 기반의 상압플라즈마 공정으로 열처리 기술을 대체하고자 한다.

높은 전도도 및 투고도 특성으로 CNT는 현재 전자소자의 투명 전도막으로 사용되고 있는 ITO(Indium Tin Oxide) 막[11-13]을 대신하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

Fig. 2. Pictures of (a) furnace and (b) hot plate that can be processed using heat

3. 연구방법

CNT를 유리 기판상에 코팅하기 위하여 먼저 700도까지 견딜 수 있는 고내열성 디스플레이용 유리를 2cm × 2cm로 자른다. 이후 유리 표면에 존재하는 유기물과 먼지를 없애기 위하여 TCE (Trichloroethylene) 용액에 담근 후 초음파 처리기를 이용하여 5분간 진행한 후, 핫 플레이트를 이용하여 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol) 용액 순으로 10분간 끓인다. 이후 DI (Deinized Water)를 이용하여 샘플 표면에 남아있는 메탄올을 제거한다.

CNT를 형성시키기 위하여 CNT가 용해되어 있는 용액을 스포이드로 샘플 전체를 덮을 수 있도록 떨어뜨리고 스핀 코팅 장비를 이용하여 2000rpm, 60초 조건으로 회전시킨다. 2000rpm으로 진행한 이유는 이 속도보다

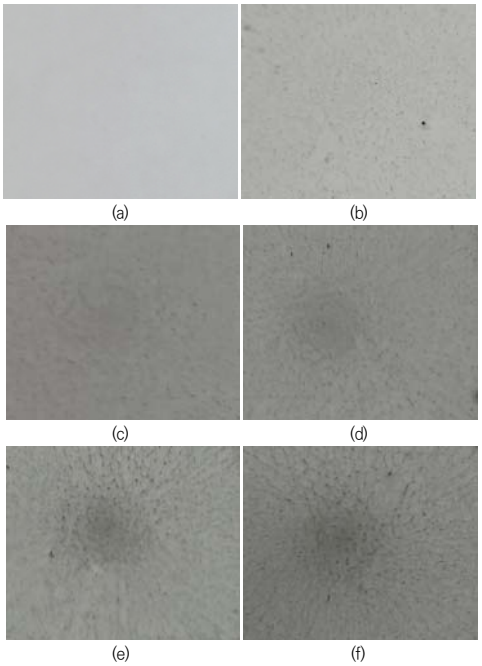


Fig. 3. Photo of (a) bare glass and surface morphology when CNTs were processed (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, and (f) 5 times by spin coating

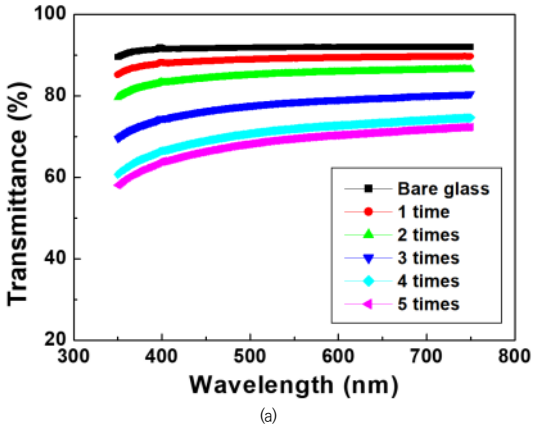
낮으면 코팅이 균일하게 형성되지 않기 때문이다. 다음으로 용매인 물을 증발시키기 위하여 상압플라즈마 장비로 아르곤 플라즈마를 형성시킨다. 보유하고 있는 상압플라즈마 장비는 플라즈마를 만들어내는 소스는 고정되어 있고 샘플이 놓여있는 스테이지가 이동하도록 되어 있는 구조로 용매가 남아 있으면 플라즈마와 반응에 의해 소리가 발생한다. 따라서 코팅된 샘플을 플라즈마 분위기에 놓게 되면 소리가 크며, 이후 점점 소리가 작아지다가 완전히 제거가 되면 소리는 사라진다. 전도도를 높이기 위하여 코팅을 반복하였으며, 최대 5번까지 수행하였다.

제안된 방법으로 유리상에 형성된 CNT가 광전자소자용 투명 전도막으로의 가능성을 평가하기 위하여 먼저 고분해능 현미경으로 표면에 형성된 CNT의 형상을 관찰하였으며, 전기적인 방법으로 측정할 수 있는 sheet resistance는 4-point probe로, 광특성의 중요한 지표인 투과도를 분석하기 위하여 반사 및 투과율 분석 장비를 이용하였다.

4. 연구결과

먼저 표면에 형성된 CNT의 형상을 관찰하기 위하여 카메라를 이용한 이미지(Fig. 3)를 살펴보았다. 가운데 영역이 주위보다 검게 보이는 이유는 연구방법에서 언급하였던 처럼 CNT 코팅을 위해서는 스핀코터를 사용하였으며, 이 스핀코터 공정은 샘플을 회전시켜 전도성 투명 박막을 형성하기 때문에 원심력에 의해 가운데가 더 짙게 형성된다. 비교를 위해 글라스 이미지도 Fig. 3(a)와 같이 포함시켰다. CNT 코팅 횟수가 늘어날수록 표면의 색깔이 조금씩 검게 변하는 것을 확인할 수 있으며 이는 빛의 반사 및 투과도에 영향을 미칠 것을 예상할 수 있다. 이를 검증하기 위하여 광특성을 측정할 수 있는 장비를 이용하여 분석하였으며 투과도 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 가시광선 전영역을 포함한 350nm부터 750nm까지의 파장 영역에 대해 광학 특성을 살펴보았다. 나노 크기의 튜브로 구성된 CNT는 현재 투명전극으로 사용되고 있는 ITO(Indium Tin Oxide)를 대체할 수 있는 소재로 주목받고 있기 때문에 광특성 분석은 전기적인 측정과 함께 중요하다. 글라스상에 CNT를 구현하였기 때문에 reference와의 비교를 위해 글라스에 대한 데이터도 포함시켰다. Fig. 3에서 예상했던 것처럼 bare 글라스부터 코팅 횟수에 따라 투과도는 측정된 모든 파장에서 감소하고 있다. 또한, 단파장으로 갈수록 투과도가 감소하는 것을 추가로 관찰할 수 있는데, 이는 나노 튜브에서의 산란에 의한 반사도 증가(Fig. 4(b))와 작은 파장의 빛은 높은 광에너지에 의한 높은 흡수율(Fig. 4(c)) 때문이다.

다음으로 전기적인 측정 결과를 Fig. 5에 보였다. 범위는 kilo-ohm/cm^2 범위내에서 변화하였으며 2번 코팅했을 때 상당히 감소폭이 큼을 확인할 수 있었다.



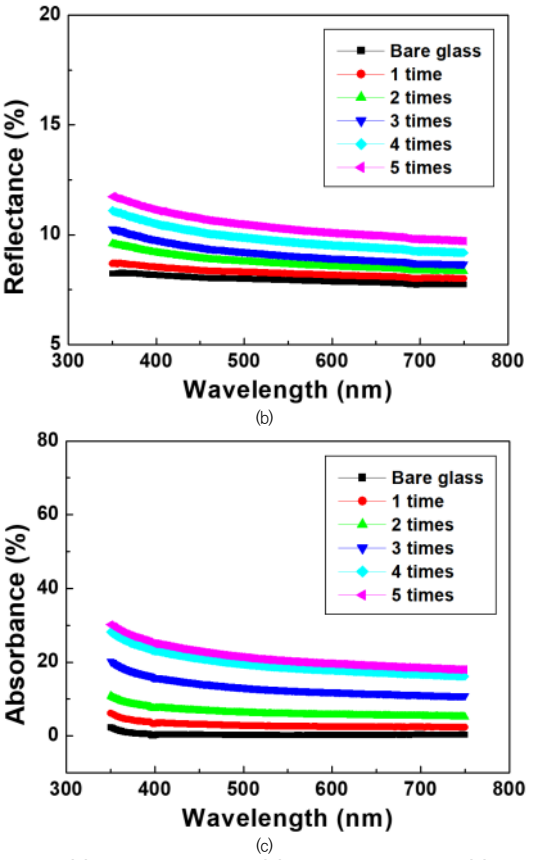


Fig. 4. (a) Transmittance, (b) reflectance, and (c) absorbance spectrum according to wavelength when CNTs were processed 1, 2, 3, 4, and 5 times by spin coating. For comparison, transmittance, reflectivity, and absorbance spectra for bare glass were also measured

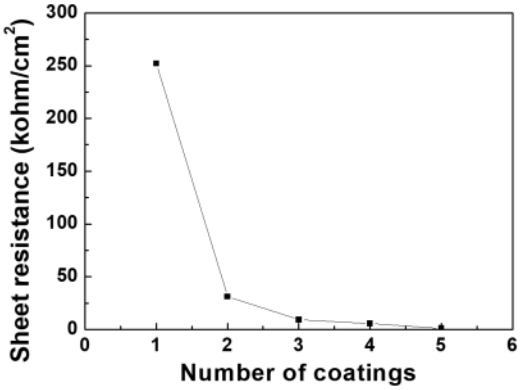


Fig. 5. Sheet resistance when CNT was treated 1, 2, 3, 4, 5 times by spin coating

하지만, 킬로옴 이하로 저항을 감소시키기 위해서는 코팅 횟수를 늘려 추가로 코팅을 하는 방법보다 다른 전도성을 가지는 나노 입자, 예를 들면 silver 나노와이어와 hybrid로 코팅하여 전도도를 크게 개선하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 그 이유는 2번 이상의 코팅부터 전도도가 비교적 완만하게 개선되기 때문에 지속적으로 코팅 횟수를 늘려도 전도도의 상당한 증가를 얻기는 어려울 것이다.

5. 결론

ITO 투명 전도막을 대체하기 위하여 용액형 CNT 물질에 대해 연구하였다. 기존에는 이 나노물질을 형성하기 위하여 스핀이나 slot die 코팅 후 열처리로 용매를 증발시켰다. 본 논문에서는 아르곤 기반의 상압플라즈마 공정으로 이러한 열처리 기술을 대체하고자 하였으며, 이를 위해 코팅 횟수에 따른 광학 및 전기적인 특성을 분석하였다.

현미경으로 관찰한 표면 형상은 횟수가 증가함에 따라 표면에서 검은 형상과 함께 원심력에 의해 가운데 영역이 더 검은 막이 관찰된다. 이러한 시각적인 관찰 결과는 투과도, 반사도, 흡수율을 측정할 수 있는 장비를 이용하여 보다 자세한 광학적인 분석을 진행하였다. 코팅 횟수가 늘어날수록 측정된 모든 파장 영역에서 투과도는 감소, 반사도 및 흡수율은 증가하였다. 반면, 파장이 감소함에 따라 투과율은 감소, 반사도 및 흡수율은 증가한다. 이러한 빛에 따른 측정 결과는 빛과 CNT 막의 상호 작용으로 설명할 수 있다. 코팅막의 두께가 두꺼워지면, 즉, 코팅 횟수가 늘어나면 입사된 빛이 투과하기가 어려워지지만 반사 및 흡수는 증가하게 된다. 파장에 대한 광특성 변화는 파장이 짧아지면, 즉 빛의 이중성 중 빛을 입자로 생각한다면, 동일한 두께의 CNT 막에서 나노 크기의 물질과 빛은 서로 크기가 비슷해지기 때문에 상호 작용, 반사와 같은 특성이 증가하게 된다. 따라서, 파장이 짧아질수록 반사도 및 흡수율이 증가하기 때문에 투과도는 감소하게 되는 것을 설명할 수 있다.

전기적인 특성도 측정을 하였고, 2번 코팅했을 때 전도도가 상당히 감소함 확인할 수 있었으며, 추가 코팅에 의해서 전도도 감소가 관찰되지만, 큰 변화를 보이지는 않았다.

결론적으로 전도성 투명 박막으로 사용되는 ITO 물질을 CNT로 대체하기 위해서는 면저항이 kilo-ohm/cm^2 이하로 전도성이 우수해야 하며, 350nm부터 750nm까지의 파장 영역에 대해서는 투과율이 80% 이상이라는 반사도 및 전기전도도 두 가지 성질을 함께 고려해야 한다. 코팅 횟수를 증가하면, 전도도는 감소하겠지만, 투과도는 감소하게 된다. 따라서, 최적의 코팅 횟수를 정해야 하는데, 전도도는 5번 코팅을 해도 kilo-ohm/cm^2 이상이었지만, 반사도는 2번 코팅했을 때까지는 측정된 파장 영역에서 80% 이상의 투과율을 유지하였다. 향후 Ag nanowire와의 hybrid를 통해 전도도 계선을 위한 연구를 진행할 계획이다.

REFERENCES

[1] A. N. Thiessen, M. Ha, R. W. Hooper, H. Yu, A. O. Oliynyk, J. G. C. Veinot & V. K. Michaelis (2019). Silicon Nanoparticles: Are They Crystalline from the Core to the Surface?. *Chemistry of Materials*, 31(3), 678-688. DOI : 10.1021/acs.chemmater.8b03074

[2] C. Gierl, T. Gruendl, P. Debernardi, K. Zogal, C. Grasse, H. Davani, G. Böhm, S. Jatta, F. Küppers, P. Meißner & M. Amann (2011). Surface micromachined tunable 1.55 μm-VCSEL with 102 nm continuous single-mode tuning. *Optics Express*, 19(18), 17336-17343. DOI : 10.1364/OE.19.017336

[3] K. B. Kim, M. J. Kim, J. H. Baek, Y. J. Park, J. R. Lee, J. S. Kim & C. W. Jeon (2014). Influence of Cr Thin Films on the Properties of Flexible CIGS Solar Cells on Steel Substrates. *Electronic Materials Letters*, 10(1), 247-251. DOI : 10.1007/s13391-013-3158-3

[4] M. H. Yun, J. H. Jang, K. M. Kim, H. E. Song, J. C. Lee & J. Y. Kim (2013). A hybrid solar cell fabricated using amorphous silicon and a fullerene derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(45), 19913-19918. DOI : 10.1039/C3CP53493F

[5] K. B. Kim, J. P. Lee, M. J. Kim & Y. S. Min (2019). Characteristics of Excimer Laser-Annealed Polycrystalline Silicon on Polymer layers. *Journal of Convergence for Information Technology,* 9(3), 75-81. DOI : 10.22156/CS4SMB.2019.9.3.075

[6] A. K. Geim & K. S. Novoslov (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6, 183-191. DOI : 10.1038/nmat1849

[7] M. Sianipar, S. H. Kim, Khoiruddin, F. Iskandar & I G. Wenten (2017). Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges. *RSC Advances*, 7, 51175-51198. DOI : 10.1039/C7RA08570B

[8] R. Nißler, J. Ackermann, C. Ma, S. Kruss (2022). Prospects of Fluorescent Single-Chirality Carbon Nanotube-Based Biosensors. *Analytical Chemistry*, 94(28), 9941-9951.
DOI : 10.1021/acs.analchem.2c01321

[9] J. Sheng and Y. Li (2022). Applications of Carbon Nanotubes in Oxygen Electrocatalytic Reactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(18), 20455-20462. DOI : 10.1021/acsami.1c08104

[10] Z. Lin, Y. Yang, A. Jagota, M. Zheng (2022). Machine Learning-Guided Systematic Search of DNA Sequences for Sorting Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 16(3), 4705-4713.
DOI : 10.1021/acsnano.1c11448

[11] S. C. Dixon, D. O. Scanlon, C. J. Carmalt & I. P. Parkin (2016). n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 6946-6961.
DOI : 10.1039/C6TC01881E

[12] Y. Fang, D. Commandeur, W. C. Lee & Q. Chen (2020). Transparent conductive oxides in photoanodes for solar water oxidation. *Nanoscale Advances*, 2, 626-632.
DOI : 10.1039/C9NA00700H

[13] M. Esro, S. Georgakopoulos, H. Lu, G. Vourlias, A. Krier, W. I. Milne, W. P. Gillin & G. Adamopoulos (2016). Solution processed SnO2:Sb transparent conductive oxide as an alternative to indium tin oxide for applications in organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 3563-3570.
DOI : 10.1039/C5TC04117A

김 경 보(Kim, Kyoung-Bo) [정회원]

- 2000년 8월 : 포항공과대학교 신소재공학과(공학박사)
- 2000년 8월~2001년 5월: 포항공과대학교 신소재공학과(박사후연구원)
- 2001년 5월~2004년 8월 : 나이넥스(차장)
- 2004년 8월~2008년 12월 : 삼성디스플레이(책임연구원)
- 2009년 1월~2014년 11월 : 포스코(전문연구원)
- 2014년 11월~2016년 2월 : 한국생산기술연구원(전문위원)
- 2016년 3월~현재 : 인하공업전문대학 금속재료과 교수
- 관심분야 : Solar Cell, Display, Metal processing
- E-Mail : kbkim@inhatc.ac.kr

이 종 필(Lee, Jongpil) [정회원]

- 1999년 8월 : 광운대학교 전기공학과 (공학석사)
- 2004년 8월 : 광운대학교 전기공학과(공학박사)
- 1991년 2월~2015년 5월 : 한국전기학원(Director)
- 2015년 6월~현재 : 중원대학교 전기전자공학전공 교수
- 관심분야 : Solar Heat, Electric Car, Microgrid, Power System
- E-Mail : leejp@jwu.ac.kr

김 무 진(Kim, Moojin) [정회원]

- 2005년 2월 : 포항공과대학교 전기전자공학과(공학박사)
- 2005년 2월~2012년 8월 : 삼성디스플레이(책임연구원)
- 2012년 8월~2015년 3월 : 포스코(책임연구원)
- 2015년 4월~현재 : 중원대학교 전기전자공학전공 교수
- 관심분야 : Solar Cell, Display, Semiconductor, Laser
- E-Mail : moojinkim7@naver.com