

# Nano-Engineering Project Report

## - CNT deposited glass by CVD for high conductivity and optical permeability

20110000 Jae Kwang, Kim – Raman  
20113241 Hye Jung, Chun - AFM  
20115203 Soo Seok, Im – CVD

1. 실험 기간: 10월 7일 ~ 12월 21일
2. 실험 소개와 실험 목적

ITO (Indium Tin Oxide)는 전도성과 투명성이 뛰어난 물질로, TSP (Touch Screen Panel)의 X-Y축 전극을 구성하는 핵심소재다. ITO는 TSP의 원가 중 가장 큰 비중을 차지하고 있지만 거의 전량을 중국과 일본으로부터의 수입에 의존하고 있다. 이러한 이유 때문에 Graphene, Ag nanowire, CNT 등의 ITO 대체소재를 개발 중이다. ITO 대체소재중 CNT 투명전극은 가장 현실적인 소재로 꼽힌다. 이 CNT 투명전극은 대부분 저항이 낮은 SWCNT로 연구 중이다. SWCNT로 만들어진 CNT 투명전극은 Flexibility가 크고, 저렴하게 제조가 가능하다는 등의 장점이 있다. 하지만, **ITO를 대체하기에는 아직 저항이 높고, CNT 층이 두꺼워지면서 투명도가 떨어진다는 문제점이 있다.** 따라서 우리는 저항이 낮고, 투명도가 높은 CNT를 만들기 위해서 CVD를 이용하여 투명한 석영 유리 기판에 CNT 박막을 형성하였다. 또한 형성된 CNT를 분석하기 위하여 AFM과 Raman spectroscopy를 이용하였다.

CVD는 열, 전기, 빛 등의 외부 에너지를 사용하여 원료 가스를 분해시켜 기판에 박막을 형성시키는 기술이다. 사용되는 원료 가스에는 탄소의 원료와 촉매를 포함한다. 이번 실험에서는 Electropray로 분사된 원료 용액에 열을 가하여 CNT 박막을 형성하였다. 탄소의 원료로는 에탄올을 사용하였고 촉매로는 페로신을 사용하였다. 석영관에는 탄소의 운송과 환원제 역할을 하는 Ar과 H<sub>2</sub> 기체를 함께 흘려주었다. (그림 1)

Atomic Force Microscope는 물질의 표면의 원자와 팁의 원자 간의 힘을 통해 물질 표면을 분석하는 장비이다. 표면의 단차를 따라 tip이 상하로 움직이면서 이미지를 얻을 수 있다. (그림 2) AFM(NX10, Park systems) 분석에 사용된 contact mode의 chip은 multi75EG, noncontact mode의 chip은 NCHR 이었으며, CNT가 증착된 유리를 10μm \* 10μm, 5μm\*5μm, 1μm\*1μm의 이미지를 결과로 얻었다.

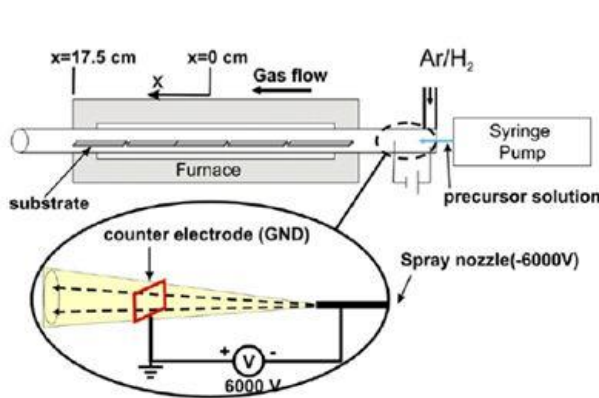


그림 1

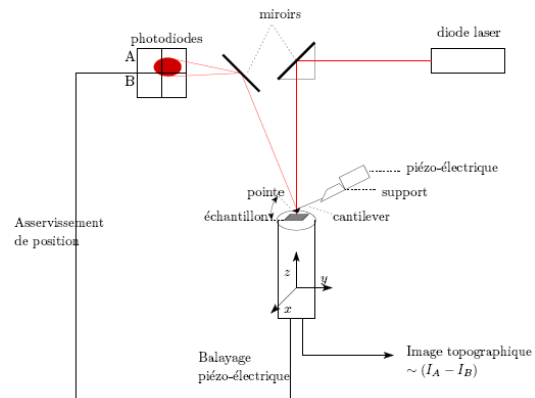


그림 2

Raman spectroscopy는 에너지 변화의 법칙(Law of energy conversion)을 따르고, 빛의 에너지 차이에 따른 photon의 에너지를 얻는 Inelastic scattering process를 이용한다. (그림 2) 즉, 특정 파장 혹은 진동수의 빛을 물질에 입사시키면 물질이 빛을 흡수하게 되는데 이때 물질 내에서 전이가 일어나고 물질은 photon의 에너지  $E_{ph}$ 를 얻는다. 물질에 따라 흡수되는 에너지가 차이가 나게 되는데, 이 때 자연스럽게 입사된 빛과 나오는 빛의 파장 혹은 진동수가 물질에 따라 그 차이가 다른 것을 알 수 있다. Raman spectroscopy는 이러한 성질을 이용해 물질을 분석해내는 방법이다.

$$h\nu = h\nu' + E_{ph}$$

Excitation energy : transition energy

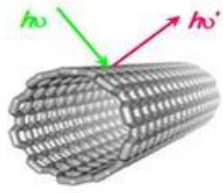


그림 3

### 3. 실험 방법

우리는 CNT 박막 제조를 위해 에탄올에 페로신을 0.01mol의 농도로 녹인 용액을 사용하였다 (98% 페로신, 99.9% 에탄올, Sigma). 탄소의 공급원으로 에탄올을 사용했고, 촉매로 페로신을 사용했다. 기판으로는 원형 석영 유리판 (D=2 mm, h= 1mm chips, R > 200 mΩ)을 사용하였다. 아르곤 기체와 수소 기체는 6:4의 비율로 흘려주었다 (Flowmeter, RMA 13 SSV, Dwyer). 탄소의 운반 기체로 아르곤을 사용하였고, 환원제로 수소기체를 사용하였다. 튜브전기로 (Lindberg/Blue M, Thermo)를 이용해 석영관을 1000°C까지 올렸다. 페로신 용액은 8 ml/hr의 속도로 유지되었다. (Stepper, 17PY-Q202-03, Dwyer). 교류 전압 공급 장치(RDP-703)와 증폭기(MP-A100, FTLAB)를 이용해 용액에 6000V의 전압을 5분 동안 가하였다. CVD 공정 후에, CNT는 AFM과 Raman spectroscopy로 분석되었다. AFM 과 Raman으로 분석된 범위는 CVD의 실험결과로 CNT가 있을 것 이라고 생각되는 곳 안에서 선택되었다.

### 4. 결과와 고찰

#### 4.1 Atomic Force Microscopy를 통한 표면 분석

AFM을 통하여 원형 석영 유리판에 CVD로 증착된 CNT를 관찰할 수 있었다.

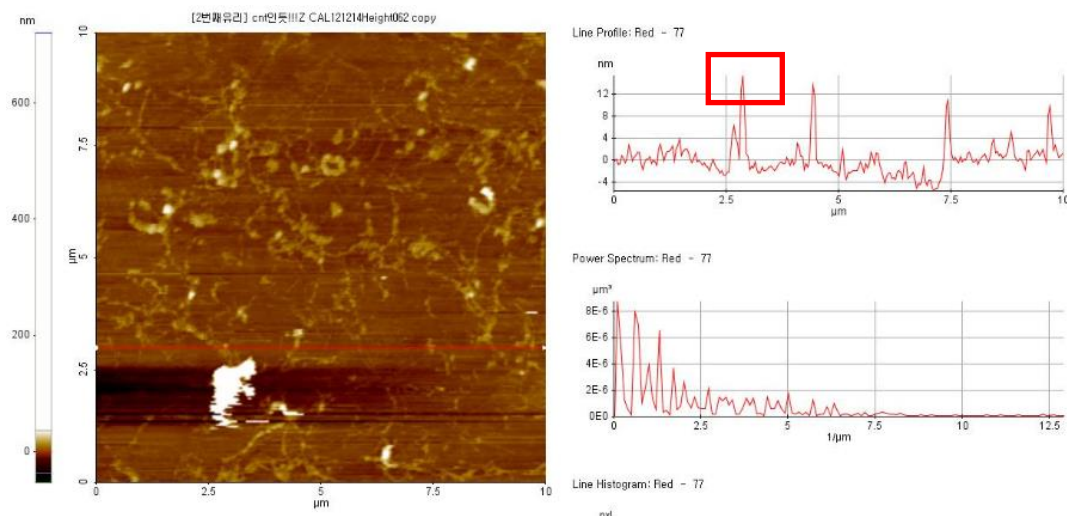


그림 4

그림 4에 나타난 것과 같이 CNT는 유리 표면 위에서 그물과 같이 얹혀있는 모양을 나타냈으며, 덩어리와 같은 작은 입자(particle)도 발견할 수 있었다. 이는 CNT가 한 곳에서 집중되어 성장하여 이루어진 덩어리들로 생각된다. 또한 CNT의 직경은 약 1.1nm로 이론 값과 유사하였다(그림 4,5) 이보다 큰 직경의 CNT는 multiwall CNT로 추정되며, 약 12nm의 높이는 CNT가 뭉쳐 성장해 높은 단차를 보이는 것으로 보인다.

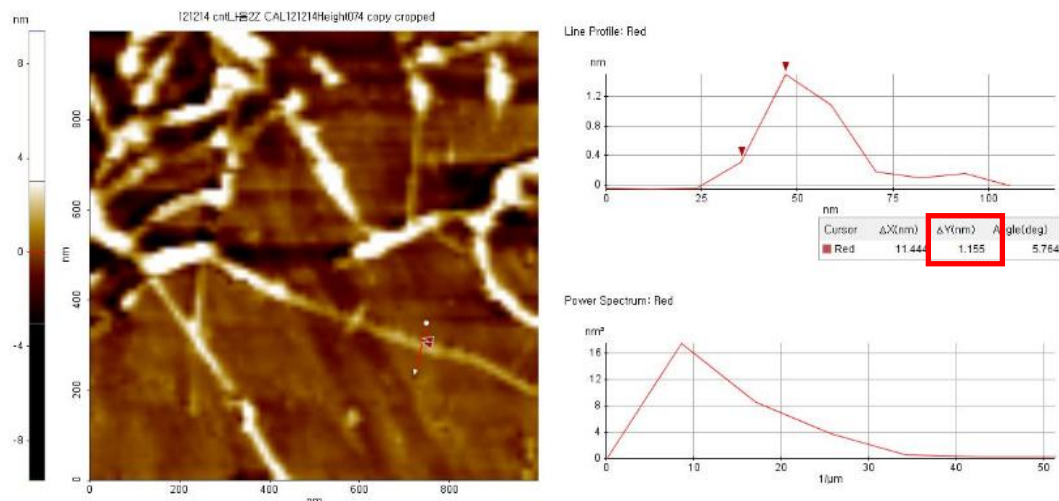


그림 5

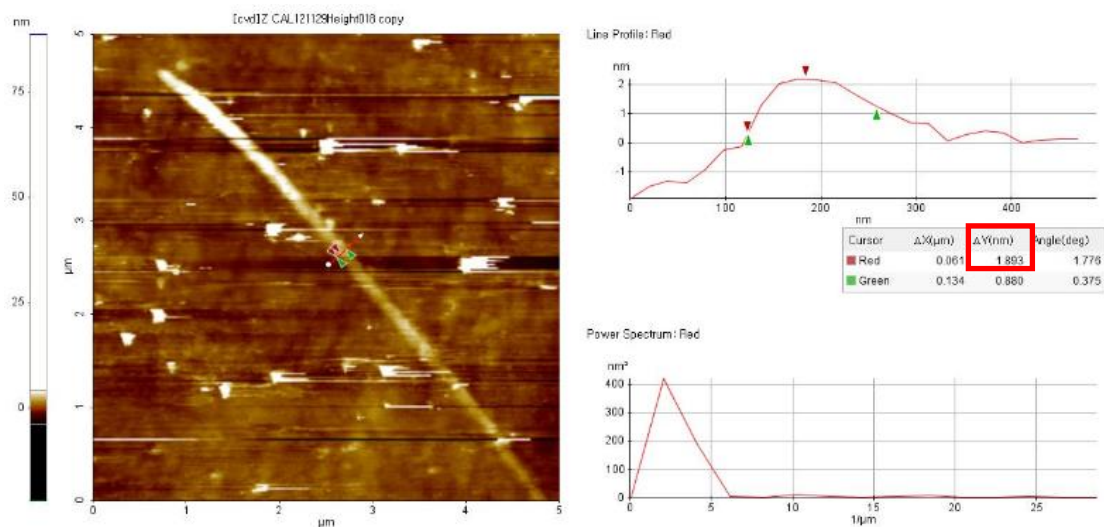


그림 6

## 4.2 전기저항 측정

4 point probe를 통해 CNT가 성장된 원형 석영 유리판의 저항을 측정하였다. 이때 측정한 부분의 범위는 적어도 0.5cm를 벗어나지 않았다. CNT가 증착된 유리판과 비교하기 위하여 실험을 하지 않은 동일한 유리판의 저항 또한 측정하였다. 그리고 CNT가 증착된 유리판이 어느 정도의 전도성을 가지는지 비교하기 위해 연습용 실리콘 웨이퍼의 저항 또한 측정하였다.

표 1

저항 값 (MΩ)	CNT가 증착되지 않은 유리판 (대조군)	CNT가 증착된 유리판	CNT가 증착되지 않은 실리콘 웨이퍼	CNT가 증착된 실리콘 웨이퍼
1	측정되지 않음(>200)	1.072	6.298	3.702
2		0.996	7.562	4.71
3		0.877	7.8	3.09
4		0.671	6.78	2.951
5		0.495	6.7	2.206
평균		0.8222	7.028	3.3318

CVD 실험 전에는 저항이 매우 높아 저항을 측정할 수 없었던 유리판에서 CNT가 증착된 후, 위와 같은 저항 값을 나타내었다.

이는 AFM 분석 결과에서 볼 수 있듯이, 기존에 전기전도성이 매우 낮았던 유리 표면에 CNT가 그물처럼 증착되어 이 CNT들을 통해 전류가 통하게 된 것으로 추정된다. 또한 위의 표에서처럼 저항 값이 일정하지 않은 것은 CNT의 그물 같은 구조에서 4 probe point tip의 위치가 뺏어 있는 CNT와 접촉하거나 접촉하지 않는 미세한 차이로 인한 결과로 볼 수 있다.

또한 다른 물질로 이루어져있고, 넓이가 다른 유리판과 실리콘 웨이퍼의 저항을 비교하기 위하여 비저항을 구하였다. 비저항은 원형 유리판과 실리콘 웨이퍼의 보정계수를 곱하여 구하였다. 보정계수  $\times$   $\times$   $\times$  이며, : 탐침 간격에 대한 시료의 크기 보정계수, : 탐침 간격에 대한 시료의 두께 보정계수, : 탐침 간격에 대한 보정계수, : 온도 보정계수이다. (일반적으로 의 보정계수는 4 Point Probe의 성적서에 탐침 간격에 대한 오차가 없는 경우 1.0으로 취급한다.) 실리콘 웨이퍼의 가로/세로길이의 비율은 3로 계산하였다.

위의 식에 따라 원형 유리판의 저항계수는  $0.4364 \times 0.6337 \times 1 \times 1 \times 0.15 = 0.42$  이고 웨이퍼의 저항계수는  $4.5325 \times 0.6337 \times 1 \times 1 \times 0.05 = 0.1463$  이다. (계산에 참고하였던 자료는 reference에 있다.)

비저항 (MΩcm)	CNT가 증착된 유리판	CNT가 증착되지 않은 실리콘 웨이퍼	CNT가 증착된 실리콘 웨이퍼
1	0.450	6.298	3.702
2	0.418	7.562	4.71
3	0.368	7.806	3.09
4	0.282	6.780	2.951
5	0.208	5.700	2.206
평균	0.345	6.8292	3.3318

위의 표에 따라서, CNT가 증착된 유리판은 실리콘 웨이퍼보다 좋은 전기전도성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

유리판과 웨이퍼에서 모두 CNT가 증착되었을 때 저항이 낮아졌다는 것은 **CNT의 증착은 저항의 감소의 원인이 되고, 따라서 저항이 매우 높은 유리판에 CNT를 증착함으로써 웨이퍼보다 좋은 전기전도성을 갖는 유리판을 만들었다고 할 수 있다.**

### 3.3 Optical permeability 투과율

CNT가 증착된 원형 석영 유리판의 투과율은 파장이 665nm인 레이저 광원의 입력 전압의 비교를 통해 알 수 있었다. 유리를 투과한 광원의 압력전압을 유리를 투과하지 않은 광원의 입력 전압으로 나누고 그 값을 퍼센트 비율로 구하여 투과율을 구하였다. 실험 결과 값은 다음과 같다.

투과율 단위(%)	CNT가 증착되지 않은 유리	CNT가 증착된 유리
1	93.60	91.39
2	93.63	90.98
3	92.83	90.61
4	92.49	91.50
5	92.89	90.69
<b>평균</b>	<b>93.09</b>	<b>91.04</b>

CNT를 증착한 후 원래 유리보다 약 2%감소한 투명도를 보였다. 이는 우리 눈에는 보이지 않지만 nano 크기의 CNT가 유리 위에 증착되어 투명도를 감소시킨 것으로 볼 수 있다.

### 4.4 Raman spectroscopy를 통한 분석

시료를 3R레이저; 최대전력 20mW, 파장 665nm의 레이저를 사용하는 Raman spectroscope으로 촬영하였고, 측정 길이는 가로, 세로 각각 10 $\mu$ m로 간격은 0.5 $\mu$ m로 설정하였다. 그림7은 G-band를 3차원의 위에서 봤을 때를 나타낸 것이다. 그림 우측의 gradation에서 알 수 있듯이 색깔이 파란 쪽에서 붉은 쪽으로 갈수록 G-band가 높은 것인데, CNT가 많이 있다는 것을 알 수 있는 척도라고 할 수 있다. 그림 전반을 보면 같은 색이 고르게 분포해있는 것을 확인할 수 있는데 이는 CNT가 고르게 증착되었다는 것을 나타낸다. 측정된 G-band의 세기는 최소 1400(그림 7)에서 최대 2330(그림 8)정도로 나타났다. 그림8과 그림9를 비교해보면 신호가 약한 부분에선 RBM과 D-band가 나타나지 잘 나타나지 않았고, 신호가 높은 부분에선 확인할 수 있었다. 즉, CNT 양이 많을수록 지름과 길이를 측정하기 용이하다는 것을 알 수 있었다.

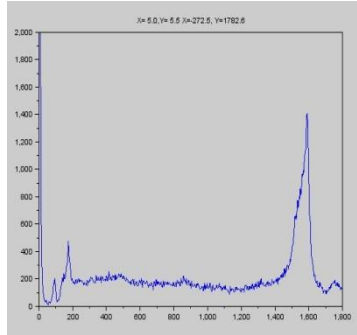


그림 8

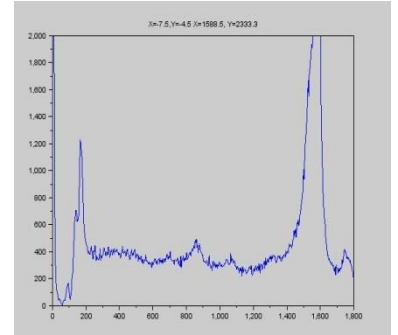


그림 9

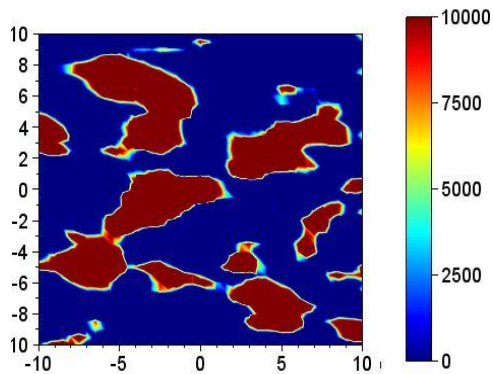


그림 7

AFM에서 볼 수 있는 결과와 같이, Raman spectroscopy의 결과도 CNT가 묻쳐서 나타나는 것을 알 수 있었다.

## 5. 결론

- AFM 으로 분석한 유리의 표면 형태와 Raman spectroscopy 의 분석 결과를 통해 보여진 다량의 CNT 분포는 CNT 가 증착되었음을 보여주었다. CNT 를 증착한 유리의 투명도는 CNT 를 증착하지 않은 유리의 투명도의 97.3% 값을 가졌다. 이 결과는 CNT 의 증착으로 인한 투명도의 변화는 거의 없었음을 보여준다.
- 또한 전기전도성이 거의 없던 유리에 CNT 박막을 입혀 전기전도성을 갖게 하였다. CNT 를 증착한 유리의 저항값은 실리콘 웨이퍼와 기존 유리보다 훨씬 낮은 저항값을 보였다.
- 따라서 투명도는 ITO(80%)와 견줄만한 결과값을 가졌지만 비저항은 ITO( $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 를 대체하기에는 부족한 것으로 보인다.

- 높은 비저항값은 AFM 과 Raman spectroscopy 의 결과에서 볼 수 있듯이, CNT 가 유리 표면에 덩어리 채 뭉쳐있어(bundling) 표면에 일정한 전류가 흐르지 못하게 하기 때문이라 생각된다.
- 이러한 이유로 고르게 분포된 다량의 CNT 박막이 필요할 것으로 보인다. 따라서, 이를 위해 CVD 를 할 때 분사속도를 줄이고 증착시간을 늘려서 CNT 를 성장시키면 더 낮은 저항치를 얻을 수 있을 것이라 기대해본다.

## 6. Contribution

Chemical Vapor Deposition 실험 및 분석 : 임수석

Atomic Force Microscopy 실험 및 분석 : 천혜정

Raman Spectroscopy 실험 및 분석 : 김재광

투과율 실험 및 분석 : 김재광, 천혜정

전기저항 실험 및 분석 : 임수석, 천혜정

## 7. Reference

- TSP 업계, ITO 필름 없애자.3가지 대체 소재 주목, "[http://www.etnews.com/news/device/device/2601875\\_1479.html](http://www.etnews.com/news/device/device/2601875_1479.html)
- Low-Temperature Single-Wall Carbon Nanotube Synthesis by Thermal Chemical Vapor Deposition, Hongwei Liao and Jason H. Hafner , J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6941-6943
- Flexible optically transparent single-walled carbon nanotube electrodes for UV-Vis absorption spectroelectrochemistry, Aránzazu Heras a, Alvaro Colina a, Jesús López-Palacios a, Antti Kaskela b, Albert G. Nasibulin b, Virginia Ruiz b,\*, Esko I. Kauppinen b,c , Pza. Misael Bañuelos, Electrochemistry Communications 11 (2009) 442–445
- Four Point Probe(FPP) 측정원리, "[http://www.google.co.kr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fbegratek.hosting.paran.com%2Fcommon%2Fdownload.php%3Ffile%3DFPP%25B8%25E9%25C0%25FA%25C7%25D7\\_%25C3%25F8%25C1%25A4%25BF%25F8%25B8%25AE\(Single\\_%2526\\_dual\)\(100901\).pdf%26dir%3D%2Fbbs%2Fclipfile%2F&ei=DfTTUMGvB8mOiAf0mIEI&usg=AFQjCNFk7kV-WwJf7t2Epv9sNW7aiw7NQ&bvm=bv.1355534169,d.aGc&cad=rjt](http://www.google.co.kr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fbegratek.hosting.paran.com%2Fcommon%2Fdownload.php%3Ffile%3DFPP%25B8%25E9%25C0%25FA%25C7%25D7_%25C3%25F8%25C1%25A4%25BF%25F8%25B8%25AE(Single_%2526_dual)(100901).pdf%26dir%3D%2Fbbs%2Fclipfile%2F&ei=DfTTUMGvB8mOiAf0mIEI&usg=AFQjCNFk7kV-WwJf7t2Epv9sNW7aiw7NQ&bvm=bv.1355534169,d.aGc&cad=rjt)"

