



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월04일
 (11) 등록번호 10-1325212
 (24) 등록일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/30 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0116840
 (22) 출원일자 2010년11월23일
 심사청구일자 2010년11월23일
 (65) 공개번호 10-2012-0055227
 (43) 공개일자 2012년05월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100851950 B1*
 KR1020120053797 A*
 ABDOLLAH SALIMI 등, Analytical Biochemistry,
 Vol. 333, pp. 49-56 (2004)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
이정오
 대전광역시 유성구 배울1로 147, 푸르지오 하임
 208동 203호 (용산동)
박세린
 대전광역시 서구 청사로 148, 2210호 (둔산동, 매
 그놀리아)
장현주
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 엑스포@ 402동
 903호 (전민동)
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김상우

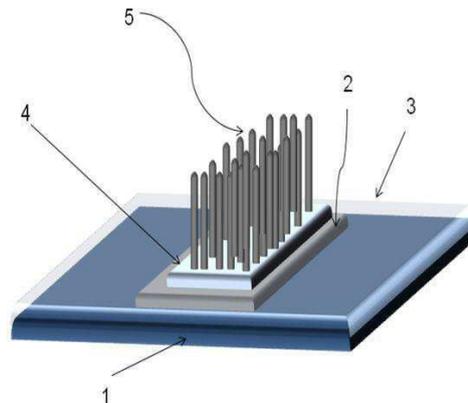
(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극**

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극에 관한 것으로, 상세하게는 절연성 재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계 (단계 1); 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기판에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계(단계 3)를 포함하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소 나노튜브 전극을 제공한다.

본 발명의 탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극은 전극을 광기능기가 달린 폴리머 레진을 열화시켜 제조함으로써 고가의 금속 및 증착과정이 필요하지 않은 효과가 있으며, 탄소 나노튜브를 성장시켰을 때 탄소 나노튜브와 우수한 접촉저항 특성을 갖는 효과가 있다. 또한 본 발명의 탄소나노튜브 전극은 우수한 전기화학적 특성 및 우수한 접촉저항 특성을 가지며 이에 따라 고감도 전기화학센서, 연료전지 및 전자빔원등에 적용 가능한 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1004-B0
 부처명 지식경제부
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 바이오 모니터링 기술 개발
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2010.01.01 ~ 2010.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1007-B7
 부처명 지식경제부
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 셀 인터페이스(cell-interface) 전국 개발(창의적연구)
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2010.01.01 ~ 2010.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

절연성 재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계 (단계 1);
 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계(단계 2); 및
 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기판에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계(단계 3)를 포함하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법에 있어서,
 상기 바닥전극은 열화탄소, 탄소나노튜브 필름, 활성탄소, 다이아몬드 박막 및 그래파이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소재질로 형성된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 기판은 실리콘, 석영(quartz), 사파이어, 강화유리 및 알루미늄을 포함하는 군으로부터 선택되는 절연성재질의 기판인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 바닥전극은
 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝한 후 이를 열처리함으로써 열화탄소 재질의 바닥전극으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 코팅은 스펀코팅을 통해서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 열처리는 800 내지 1000 °C의 온도에서 20 내지 40 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 8

절연성 재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계 (단계 1);
 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계(단계 2); 및
 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기판에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계(단계 3)를 포함하는 탄소 나노튜브

전극의 제조방법에 있어서,
 상기 단계 1의 바닥전극은,
 그래핀 박막을 성장시키는 단계(단계 ㄱ);
 상기 단계 ㄱ의 그래핀 박막을 분리하는 단계(단계 ㄴ);
 상기 단계 ㄴ에서 분리된 그래핀 박막을 기판 상부로 전사하는 단계(단계 ㄷ); 및
 상기 단계 ㄷ에서 전사된 그래핀 박막 상부로 패터닝을 수행하는 단계(단계 ㄹ); 및
 상기 단계 ㄹ에서 패터닝이 수행된 그래핀 박막을 산소플라즈마로 에칭(etching)하는 단계(단계 ㅁ)를 포함하는 공정을 통하여 그래핀 재질의 바닥전극으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 바닥전극은
 탄소나노튜브, 그래핀 플레이크, 또는 나노크기의 활성탄소를 유기용매에 분산하여 원료액을 제조하는 단계(단계 A);
 기판 상부로 전극형태를 패터닝하는 단계(단계 B);
 상기 단계 A에서 제조된 원료액을 상기 단계 B에서 패터닝된 전극형태 내부로 코팅하는 단계(단계 C); 및
 상기 단계 B의 패터닝 외부로 자기조립막을 형성하는 단계(단계 D)를 포함하는 공정을 통하여 탄소나노튜브 또는 활성탄소 재질의 바닥전극으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 바닥전극은
 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝한 후 상기 패터닝 내부로 촉매층을 형성하고 상기 촉매층 상부로 탄소나노튜브를 성장시켜 탄소나노튜브 평면 바닥전극으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단계 1에서 바닥전극이 형성된 후 바닥전극 부분을 제외한 부분에 대하여 절연층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 절연층은 SiO₂, Si₃N₄ 및 Al₂O₃ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 촉매층 형성 전 바닥전극 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 패터닝하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 코팅은 스프인코팅을 통해서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 촉매층은 전이금속 화합물, 금속 및 반도체성 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 나노탄소 전극 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 촉매층은 알루미늄 박막 및 철 박막을 포함하는 다층막 구조인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 알루미늄 박막의 두께는 5 내지 15nm 인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 철 박막의 두께는 2 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 탄소나노튜브는 단일벽 또는 다중벽인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 탄소나노튜브는 수직으로 성장하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 탄소나노튜브는 플라즈마화학기상증착을 통해 성장하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법.

청구항 23

제1항의 제조방법을 통해 제조되는 탄소 나노튜브 전극.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소 나노튜브는 탄소로 구성되어 있는 튜브 모양의 구조체이며, 모든 탄소 원자가 표면에 노출되기 때문에 미세한 물리 화학적 작용에 민감하게 반응하고, 탄소 재료가 가지고 있는 역학적 견고성 또한 그대로 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성들 때문에 탄소 나노튜브는 나노 기술 분야에서 각광받고 있으며, 이를 이용한 각종 소자 응용에 대한 연구가 보고되고 있다.

[0003] 특히 탄소나노튜브트랜지스터는 소스(source), 드레인(drain), 게이트(gate) 전극으로 구성되어 있어 탄소 나노튜브의 전기전도도를 측정할 수 있기 때문에, 이는 탄소 나노튜브의 표면에서 반응하는 분자들에 의한 전류 흐름 변화를 신호로 검출해 낼 수 있다. 따라서 대장균 검출을 위한 바이오 센서나 위험 가스 유출 여부를 가릴 수 있는 가스 센서 등 다양한 분야에 활용 가능하며, 실시간 측정이 가능한 고감도 센서이므로 다방면으로 응용 가능할 뿐 아니라 여타의 센서 제작 방법에 비해 상대적으로 저가 제작이 가능하다는 장점을 동시에 가지고 있다.

[0004] 상기와 같은 탄소 나노튜브 트랜지스터의 경우 수평으로 성장된 한 가닥, 또는 적은 수의 탄소 나노튜브를 이용하여 제작된 소자라고 할 때, 탄소 나노튜브를 수직으로 성장시키면 특성이 우수한 전극으로 사용 가능하다. 탄소 나노튜브가 일정 밀도 이상이 되면 튜브 간의 강한 상호작용으로 인해 수직으로 정렬된 (vertically aligned-VA) 형태로 자라나게 되는데 이 경우 1차원 나노구조인 탄소 나노튜브가 갖는 표면적의 효과를 최대로

누리면서 동시에 3 차원 구조 전극의 장점도 함께 갖게 된다. 이와 같이 제작된 나노탄소 전극은 전기화학센서에 활용될 경우 넓은 표면적을 가지면서 동시에 확산 제한 효과가 적어 기존의 센서에 비해 민감도가 훨씬 높은 전극을 제작할 수 있다. 또한 연료전지의 전극으로도 높은 효율을 발휘할 것으로 예상되며 미세한 세포의 신호를 측정하거나 자극하는 생물학적 용도로서도 그 효용이 높다. 이 외에도 금속 위에 제작된 탄소 나노튜브로는 디스플레이에 활용될 수 있는 전자총이나 초소형 X-선 선원 등으로도 활용이 가능하다.

[0005] 대한민국 특허 10-2000-0035702호에서는 상기와 같은 탄소나노튜브를 화학기상증착법을 통하여 수직으로 성장시킨 나노크기 수직 트랜지스터가 개시된 바 있으며, 이를 반도체에 적용하여 고밀도 및 고집적화를 달성하는 효과가 있는 것으로 나타내어져 있다.

[0006] 또한 대한민국 특허 10-2007-0057150호에서는 탄소나노튜브가 수직으로 배향된 전자소자가 개시된 바 있으며, 수직구조이기 때문에 수평구조에 비해 2배 이상 고집적 소자를 구현할 수 있는 효과가 있는 것으로 나타내어져 있다.

[0007] 하지만 상기에 나타낸 바와 같이 우수한 특성과 폭넓은 활용분야가 있음에도 불구하고 탄소 나노튜브 3차원 전극의 발전은 급속히 이루어지지 않고 있다. 이는 금속에 탄소 나노튜브를 수직으로 연결하는 데 있어 발생하는 어려움에서 기인한다. 탄소 나노튜브 3차원 전극의 제작을 위해서는 미리 제작된 금속 전극 위에 탄소 나노튜브를 직접 성장시키거나, 링커 또는 풀 역할을 하는 분자를 통해 금속 전극 위에 조립시킬 수 있다. 하지만 금속 전극 위에 탄소 나노튜브를 직접 성장시키는 경우에는 금속 표면에 탄소 나노튜브의 성장이 매우 어려운 점 때문에 실현이 쉽지 않은 문제점이 있으며, 이는 고온에서 촉매 분자가 바닥을 이루는 금속 전극과 반응을 일으켜 촉매로서의 활성을 잃기 때문이다. 또한 링커 또는 기타 폴리머를 이용하여 나노탄소 전극을 제작하는 경우에는 탄소 나노튜브의 정렬도가 좋지 않고, 링커 분자에 의해 금속전극과 탄소 나노튜브 사이의 접촉저항이 매우 커질 수 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 상기에 나타낸 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 탄소재질의 전극을 형성하고, 이의 상부로 탄소나노튜브가 수직으로 성장할 수 있게끔 다층구조의 촉매층을 성막하여 탄소나노튜브가 상기 탄소재질 전극상부로 성장된 탄소나노튜브 전극을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 절연성 재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기판에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계(단계 3)를 포함하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법 및 이를 통하여 제조되는 탄소 나노튜브 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 탄소나노튜브 전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 탄소나노튜브 전극은 전극을 광기능기가 달린 폴리머 레진을 열화시켜 제조함으로써 고가의 금속 및 증착과정이 필요하지 않은 효과가 있으며, 탄소 나노튜브를 성장시켰을 때 탄소 나노튜브와 우수한 접촉저항 특성을 갖는 효과가 있다.

[0012] 또한 본 발명의 탄소나노튜브 전극은 우수한 전기화학적 특성 및 우수한 접촉저항 특성을 가지며 이에 따라 고 감도 전기화학센서, 연료전지 및 전자빔원등에 적용 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명에 의해 제조되는 탄소나노튜브 전극의 개략도이고;
- 도 2는 본 발명에 의해 제조되는 탄소나노튜브 전극을 제조 단계 별로 나타낸 개략도이고;
- 도 3은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조되는 탄소나노튜브 전극을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 4는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조되는 탄소필라 전극을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 5는 본 발명의 비교예 1에 의해 제조되는 전극을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 6은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조되는 탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성평가를 실시한 그래프 1 이고;
- 도 7은 본 발명의 비교예 1에 의해 제조되는 전극의 전기화학적 특성평가를 실시한 그래프이고;
- 도 8은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조되는 탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성평가를 실시한 그래프 2이고;
- 도 9는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조되는 탄소필라 전극의 전기화학적 특성평가를 실시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0015] 본 발명은 절연성 재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계 (단계 1);
- [0016] 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계(단계 2); 및
- [0017] 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기판에 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계(단계 3)를 포함하는 탄소 나노튜브 전극의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 제조방법을 통해 제조되는 탄소나노튜브 전극의 개략도를 도 1 및 도 2 에 나타내었다.
- [0018] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0019] 상기 단계 1은 절연성재질의 기판 상부로 바닥전극을 형성하는 단계이다.
- [0020] 상기 단계 1의 기판은 실리콘, 석영, 사파이어, 상화유리 및 알루미늄이나를 포함하는 군으로부터 선택되는 절연성 재질의 기판으로서, 상기 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 원하는 전극 형태로 패터닝하게 된다.
- [0021] 또한, 상기 단계 1의 바닥전극은 열화탄소, 그래핀, 탄소 나노튜브 필름, 활성탄소, 다이아몬드 박막 및 그래파 이트를 포함하는 탄소 재질로 형성될 수 있으며, 이를 통하여 전기적 특성이 우수한 바닥전극을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0022] 이때, 상기 단계 1의 바닥전극은
- [0023] 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝한 후 이를 열처리함으로써 열화탄소 재질의 바닥전극으로 형성될 수 있 다.
- [0024] 상기 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 SU8-2002 포토레지스 트를 사용한다. 상기 광기능기를 가지는 폴리머를 사용함으로써 마스크를 통한 노광 및 현상과정을 거쳐 손쉽게

패터닝을 수행할 수 있는 효과가 있다.

- [0025] 한편, 상기 코팅은 스핀코팅을 통해서 수행되는 것이 바람직하다. 스핀코팅을 통해서 폴리머를 짧은 시간안에 기판 상부로 코팅을 할 수 있는 효과가 있다.
- [0026] 또한 상기 열처리는 800 내지 1000 ℃의 온도에서 20 내지 40 분간 수행되는 것이 바람직하다.
- [0027] 만약 800 ℃ 미만의 온도에서 열처리가 수행되는 경우 형성된 탄소 전극의 비저항이 지나치게 큰 문제점이 있으며, 1000 ℃를 초과하는 온도에서 열처리가 수행되는 경우 불필요하게 높은 온도로 인하여 공정의 수행이 어려운 문제점이 있다. 또한, 상기 열처리가 20 분미만의 시간동안 수행되는 경우 형성된 전극의 저항이 지나치게 커지는 문제점이 있으며, 40 분을 초과하는 시간동안 열처리가 수행되는 경우 불필요한 시간적 낭비가 생길 수 있는 문제점이 있다.
- [0028] 한편, 상기 단계 1의 바닥전극은
- [0029] 그래핀 박막을 성장시키는 단계(단계 ㄱ);
- [0030] 상기 단계 ㄱ의 그래핀 박막을 분리하는 단계(단계 ㄴ);
- [0031] 상기 단계 ㄴ에서 분리된 그래핀 박막을 기판 상부로 전사하는 단계(단계 ㄷ);
- [0032] 상기 단계 ㄷ에서 전사된 그래핀 박막 상부로 패터닝을 수행하는 단계(단계 ㄹ); 및
- [0033] 상기 단계 ㄹ에서 패터닝이 수행된 그래핀 박막을 산소플라즈마로 에칭(etching)하는 단계(단계 ㅁ)를 포함하는 공정을 통하여 그래핀 재질의 바닥전극이 형성될 수 있으며, 이를 통하여 전기적 특성이 우수한 바닥전극을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 또한, 상기 단계 1의 바닥전극은
- [0035] 탄소나노튜브, 그래핀 플레이크, 또는 나노크기의 활성탄소를 유기용매에 분산하여 원료액을 제조하는 단계(단계 A);
- [0036] 기판 상부로 전극형태를 패터닝하는 단계(단계 B);
- [0037] 상기 단계 A에서 제조된 원료액을 상기 단계 B에서 패터닝된 전극형태 내부로 코팅하는 단계(단계 C); 및
- [0038] 상기 단계 B의 패터닝 외부로 자기조립막을 형성하는 단계(단계 D)를 포함하는 공정을 통하여 탄소나노튜브 또는 활성탄소 재질의 바닥전극으로 형성될 수 있으며, 이를 통하여 전기적 특성이 우수한 바닥전극을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0039] 나아가, 상기 단계 1의 바닥전극은 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝한 후 상기 패터닝 내부로 촉매층을 형성하고 상기 촉매층 상부로 탄소나노튜브를 성장시켜 탄소나노튜브 평면 바닥전극으로 형성될 수 있으며, 이를 통하여 전기적 특성이 우수한 바닥전극을 형성할 수 있는 효과가 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 전극의 제조방법은 상기 단계 1에서 바닥전극이 형성된 후 상기 바닥전극을 제외한 부분에 대하여 절연층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 절연층은 탄소나노튜브가 성장될 부분을 제외한 나머지 부분들을 모두 절연시키기 위한 것으로 상기 절연층은 SiO₂, Si₃N₄ 및 Al₂O₃ 으로 이루어진 균으로부터 선택되는 물질로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 절연층의 형성은 본 발명의 제조방법에 있어 반드시 필요로 하는 부분은 아니지만, 상기 절연층의 형성을 통하여 본 발명의 제조방법으로 제조되는 전극의 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 즉, 상기 절연층

을 형성함으로써 반응이 탄소 나노튜브에서만 일어나도록 제어할 수 있어 전기화학센서의 경우 훨씬 큰 신호 대 잡음비를 기대할 수 있으며 반응과 관계없는 누설전류를 최소화할 수 있는 효과가 있다.

- [0043] 또한 본 발명에 따른 탄소나노튜브 전극의 제조방법은 상기 단계 2에서 촉매층이 형성되기 전 바닥전극 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 패터닝하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 패터닝은 이후 촉매층이 증착될 부분 및 바닥전극과의 연결부분을 개방하기 위한 것으로써, 상기 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머인 것이 바람직하며, 상기 코팅은 스핀코팅을 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 광기능기를 가지는 폴리머를 사용함으로써 마스크를 통한 노광 및 현상을 통하여 촉매층이 증착될 부분 및 바닥전극과의 연결부분을 패터닝할 수 있으며, 스핀코팅을 통하여 상기 폴리머를 코팅함으로써 공정의 수행시간을 단축시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0046] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 바닥전극 상부로 촉매층을 형성하는 단계이다.
- [0047] 상기 단계 2의 촉매층은 상기 단계 1의 바닥전극 상부로 증착되며, 이때, 상기 증착은 진공챔버 내에서 수행되는 것이 바람직하나, 이에 제한을 두지는 않는다.
- [0048] 또한, 상기 단계 2의 촉매층은 전이금속 화합물, 금속 및 반도체성 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 통해 형성되는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 촉매층으로 전이금속 화합물, 금속 및 반도체성 나노입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 사용함으로써 직경이 작은 나노튜브를 성장시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0050] 나아가, 상기 단계 2의 촉매층은 알루미늄 박막 및 철 박막을 포함하는 다층구조인 것이 바람직하다.
- [0051] 이를 통하여 기존의 촉매분자와 금속 전극이 서로 반응하여 촉매로서의 활성을 잃었던 문제점을 개선하여, 탄소 나노튜브가 수직으로 성장할 수 있게끔 하는 효과가 있다.
- [0052] 이때, 상기 알루미늄 박막의 두께는 5 내지 15 nm 인 것이 바람직하다.
- [0053] 만약 알루미늄 박막의 두께가 5 nm 미만인 경우에는 알루미늄 박막이 산화되면서 전기적 접촉이 나쁜 문제점이 있으며, 15 nm 를 초과하는 경우에는 탄소 나노튜브를 성장시키는 공정단가가 상승하는 문제점이 있으며, 또한 바닥 전극과의 접촉저항이 커지는 문제점이 있다.
- [0054] 또한, 상기 철 박막의 두께는 1 내지 10 nm 인 것이 바람직하다.
- [0055] 만약 철 박막의 두께가 1 nm 미만인 경우에는 탄소 나노튜브가 수평으로 성장되거나 수직으로 잘 성장하지 않는 문제점이 있으며, 10 nm 를 초과하는 경우에는 탄소나노튜브의 직경이 지나치게 커지거나 탄소나노튜브가 잘 성장하지 않는 문제점이 있다.
- [0056] 상기 단계 3는 상기 단계 2에서 촉매층이 형성된 기관에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계이다.
- [0057] 이때, 상기 단계 3를 통하여 성장되는 탄소나노튜브는 단일벽(single walled) 또는 다중벽(multi walled) 탄소 나노튜브이다.
- [0058] 탄소나노튜브는 구조에 따라 한 겹으로 된 단일벽 탄소 나노튜브, 여러겹의 탄소 나노튜브가 동심원 상을 이루는 다중벽 탄소나노튜브로 분류되며, 단일벽 탄소나노튜브들이 상호인력으로 모인 다발형 나노튜브도 존재한다.
- [0059] 단일벽 탄소 나노튜브는 단순히 흑연판 한 층을 말아놓은 구조로 직경이 0.5 내지 3 nm이며, 이중벽 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브 2개층이 동심축을 이룬 형태로 직경이 1.4 ~ 3 nm에 이르고, 다중벽 탄소 나노튜브

브는 3 ~ 15 겹의 층을 이루며 직경은 5 ~ 100 nm에 이르는 특징이 있다.

- [0060] 본 발명의 탄소나노튜브는 단일겹 또는 다중겹 탄소나노튜브로서 우수한 전기적 특성 및 높은 비표면적으로 인하여, 기존의 전기적 소재에 비하여 더욱 우수한 특성을 나타낼 수 있는 효과가 있다.
- [0061] 한편, 상기 단계 3의 탄소나노튜브는 수직으로 성장하는 것이 바람직하다.
- [0062] 이는, 탄소나노튜브가 수직으로 성장함으로써, 수평으로 탄소나노튜브가 성장되는 것과 비교하여 더욱 높은 접촉 면적을 달성할 수 있는 효과가 있으며, 이에 따라 탄소나노튜브의 높은 비표면적을 최대한 이용할 수 있는 효과가 있다.
- [0063] 또한, 상기 단계 3에서 탄소나노튜브의 성장은 플라즈마화학기상증착을 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0064] 플라즈마화학기상증착법은 플라즈마를 이용하여 수행되는 방법으로써 양전극에 인가되는 고주파 전원에 의해 챔버 또는 반응로 내에 글로우 방전을 발생시키는 방법이다. 이는 열화학기상 증착법에 비해서 저온에서 탄소 나노튜브를 합성할 수 있는 장점이 있으며, 기판에 수직으로 배향되는 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0065] 본 발명의 단계 3에서는 상기와 같은 플라즈마화학기상증착법을 통해서 탄소나노튜브를 성장시킴으로써 기판에 수직으로 배향하는 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있고 이를 통하여 더욱 높은 접촉 면적을 달성할 수 있는 효과가 있으며, 이에 따라 탄소나노튜브의 높은 비표면적을 최대한 이용할 수 있는 효과가 있다.
- [0066] 한편, 본 발명은 상기 제조방법을 통해서 제조되는 탄소나노튜브 전극을 제공한다.
- [0067] 본 발명의 탄소나노튜브 전극은 바닥전극을 열화탄소등의 탄소재질 전극으로 형성시켰으며, 이의 상부로 탄소나노튜브를 수직으로 성장시킴으로써 기존의 전극과 비교하였을 때 더욱 우수한 전기적 특성을 나타내는 효과가 있으며, 이의 제조공정 면에서도 간결한 공정을 가지는 특징이 있다.
- [0068] 또한 본 발명의 탄소나노튜브 전극은 탄소나노튜브와 탄소 전극 사이의 접합이 잘 형성되어 전기화학적 신호가 잘 전달되는 효과가 있으며, 이를 통하여 고감도 전기화학 센서 및 연료전지, 전자빔원 등에 적용가능한 효과가 있다.
- [0069] 나아가 본 발명은 절연성재질의 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 패터닝하는 단계(단계 a);
- [0070] 상기 단계 1의 패터닝된 부분의 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝하여 필라(pillar)구조로 적층하는 단계(단계 b); 및
- [0071] 상기 단계 b의 필라구조로 적층된 폴리머를 열처리하여 탄화시키는 단계(단계 c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소필라 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0072] 상기 단계 a는 절연성재질의 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 패터닝 하는 단계로서, 상기 단계 a의 기판은 실리콘, 석영, 사파이어, 상화유리 및 알루미늄을 포함하는 군으로부터 선택되는 절연성재질의 기판으로서, 상기 기판 상부로 폴리머를 코팅하고 이를 원하는 전극 형태로 패터닝하게 된다.
- [0073] 또한 상기 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 SU8-2002 포토 레지스트를 사용한다. 상기 광기능기를 가지는 폴리머를 사용함으로써 마스크를 통한 노광 및 현상과정을 거쳐 손쉽게 패터닝을 수행할 수 있는 효과가 있다.

- [0074] 또한, 상기 단계 a의 코팅은 스핀코팅을 통해서 수행되는 것이 바람직하다. 스핀코팅을 통해서 폴리머를 짧은 시간안에 기판 상부로 코팅을 할 수 있는 효과가 있다.
- [0075] 상기 단계 b는 단계 a에서 패터닝된 부분의 상부로 폴리머를 코팅하고 패터닝하여 필라(pillar)구조로 적층하는 단계이다.
- [0076] 상기 단계 b에서 사용되는 폴리머는 광기능기를 가지는 폴리머를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 SU8-2010 포토레지스트를 사용한다. 상기 광기능기를 가지는 폴리머를 사용함으로써 마스크를 통한 노광 및 현상과정을 거쳐 손쉽게 패터닝을 수행할 수 있는 효과가 있다.
- [0077] 또한, 상기 단계 b의 코팅은 스핀코팅을 통해서 수행되는 것이 바람직하다. 스핀코팅을 통해서 폴리머를 짧은 시간안에 기판 상부로 코팅을 할 수 있는 효과가 있으며, 이에 제한을 두지는 않는다.
- [0078] 상기 단계 c는 상기 단계 b에서 패터닝 및 적층된 폴리머를 열처리하여 탄화시키는 단계이다.
- [0079] 상기 단계 c를 통하여 단계 b에서 패터닝 및 적층된 폴리머를 탄화시켜 필라구조의 열화탄소로 만들 수 있으며 이에 따라 탄소필라 전극을 제조할 수 있게 된다.
- [0080] 이때, 상기 단계 c의 열처리는 800 내지 1000 °C의 온도에서 20 내지 40분간 수행되는 것이 바람직하다.
- [0081] 만약 800 °C 미만의 온도에서 열처리가 수행되는 경우 형성된 탄소 전극의 비저항이 지나치게 큰 문제점이 있으며, 1000 °C를 초과하는 온도에서 열처리가 수행되는 경우 불필요하게 높은 온도로 인하여 공정의 수행이 어려운 문제점이 있다. 또한, 상기 열처리가 20 분 미만의 시간동안 수행되는 경우 형성된 전극의 저항이 지나치게 커지는 문제점이 있으며, 40 분을 초과하는 시간동안 열처리가 수행되는 경우 불필요한 시간적 낭비가 생길 수 있는 문제점이 있다.
- [0082] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통해 제조되는 탄소필라 전극을 제공한다.
- [0083] 본 발명의 탄소필라 전극은 광기능기를 가지는 폴리머를 패터닝 및 적층하여 필라구조를 형성하고 이를 가열하여 열화탄소화 시킴으로써 간단한 방법으로 필라구조의 탄소 전극을 형성할 수 있어 제조공정이 매우 간결한 특징이 있으며, 본 발명의 탄소필라 전극은 우수한 전기적 특성을 가지기 때문에 전기화학센서로 응용될 수 있는 효과가 있다.
- [0084] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다.
- [0085] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0086] <실시예 1>탄소나노튜브 전극의 제조 1
- [0087] 단계 1:실리카 산화막이 코팅된 실리콘 기판 상부로 SU8-2002 포토레지스트를 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하였고, 이를 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리를 하였으며, 이후 마스크를 이용하여 전극의 패터닝에 따라 노광시킨 후 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리 한 후 이를 현상액에 담궈 불필요한 부분의 포토레지스트를 제거하여 패터닝하였으며, 이를 900 °C의 온도에서 30분 간 열처리하여 탄소재질 바닥 전극을 형성하였다.

- [0088] 단계 2: 상기 단계 1에서 형성된 바닥전극 상부로 SU8-2002 포토레지스트를 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하였고, 이를 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리를 하였으며, 이후 마스크를 이용하여 전극의 패턴에 따라 노광시킨 후 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리 한 후 이를 현상액에 담궈 불필요한 부분의 포토레지스트를 제거하여 촉매층 및 탄소나노튜브가 위치할 부분을 패터닝하였다.
- [0089] 단계 3: 상기 단계 2의 패터닝이 수행된 기판 상부로 알루미늄 박막을 10 nm증착하였고, 상기 알루미늄 박막 상부로 철 박막을 3 nm의 두께로 증착하여 촉매층을 형성시켰다.
- [0090] 단계 4: 상기 단계 3의 촉매층이 형성된 기판 상부로 탄소나노튜브를 플라즈마화학기상증착법을 통하여 수직으로 성장시켜 탄소나노튜브 전극을 제조하였다.
- [0091] <실시예 2>탄소나노튜브 전극의 제조 2
- [0092] 상기 실시예 1의 단계 1의 바닥전극 형성 후 질화실리콘 막을 통하여 절연층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄소나노튜브 전극을 제조하였다.
- [0093] <실시예 3>탄소필라 전극의 제조
- [0094] 단계 1: 실리카 산화막이 코팅된 실리콘 기판 상부로 SU8-2002 포토레지스트를 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하였고, 이를 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리를 하였으며, 이후 마스크를 이용하여 전극의 패턴에 따라 노광시킨 후 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리 한 후 이를 현상액에 담궈 불필요한 부분의 포토레지스트를 제거하여 패터닝하였다.
- [0095] 단계 2: 상기 단계 1의 패터닝이 수행된 기판 상부로 SU8-2010 포토레지스트를 4000 rpm에서 30초간 스핀코팅을 수행하였고, 이를 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리를 하였으며, 이후 마스크를 이용하여 필라형태를 노광한 후 65 °C의 온도와 95 °C의 온도에서 각각 1분 및 3분간 열처리 한 후 이를 현상액에 담궈 불필요한 부분의 포토레지스트를 제거하여 필라구조로 적층된 폴리머를 제조하였다
- [0096] 단계 3: 상기 단계 2에서 필라구조로 폴리머가 적층된 기판을 퍼니스에서 900 °C의 온도에서 30분 간 열처리하여 탄소필라 전극을 제조하였다.
- [0097] <비교예 1>
- [0098] 본 발명의 열화탄소 전극이 아닌 백금전극 상부로 탄소나노튜브가 성장한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 전극을 제조하였다.
- [0099] <실험예 1>주사전자현미경 분석
- [0100] 본 발명의 실시예 2 및 3에 의해 제조된 전극 및 비교예 1을 통하여 제조된 전극을 주사전자현미경을 통하여 관찰하였고, 그 결과는 하기 도 3, 4 및 도 5에 나타내었다.
- [0101] 도 3, 4 및 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 의해 제조된 전극이 원하는 패턴으로 잘 제조된 것을 알 수 있었다. 특히, 실시예 2에 의해 제조된 전극의 경우 탄소나노튜브가 수직으로 성장한 것을 확인할 수 있으며, 실시예 3에 의해 제조된 전극의 경우 전극 전체가 필라구조의 열화탄소 전극으로 제조된 것을 알 수 있었다.

- [0102] 또한 비교예 1을 통하여 제조된 전극은 또한 원하는 패턴의 전극으로 제조된 것을 알 수 있었다.
- [0103] <실험예 2>전기화학적 특성평가
- [0104] (1)Cyclic voltammetry 분석 1
- [0105] 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 탄소나노튜브 전극을 탈 이온수 (deionized water; DI) 및 100 mM 의 KCl 용액 각각에 페리시아화칼륨(potassium ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$))을 산화환원 반응 분자로 첨가하여 cyclic voltammetry를 측정하였고, 페리시아화칼륨이 첨가되지 않은 순수한 탈 이온수에서의 cyclic voltammetry를 측정하였으며, 그 결과는 하기 도 6에 나타내었다. 이때, cyclic voltammetry 측정을 위해 탄소나노튜브 전극을 작용전극으로 이용하였으며 백금 재질의 카운터 전극 및 Ag/AgCl 기준전극의 3 전극 시스템을 이용하여 전기화학신호를 측정하였다.
- [0106] 도 6에 나타난 바와 같이 페리시아화칼륨이 산화환원 반응 분자로 첨가되어 cyclic voltammetry를 측정한 경우, 전기화학 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있으며, 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 전극이 마이크로전극 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면 페리시아화칼륨이 첨가되지 않은 순수한 탈 이온수의 경우 전극과 용액 사이에 전류가 흐르지 않는 것을 알 수 있었다.
- [0107] 상기 cyclic voltammetry 측정에 있어서, 작업전극인 탄소 나노튜브 전극에 전위를 걸어주게 되면 걸어준 전압 값에 따라 전자가 탄소나노튜브 전극에서 용액 속의 활성종으로 전달되어 용액 속의 분자를 환원시키거나, 반대로 용액 속의 분자로 부터 전자가 탄소나노튜브 전극으로 전달되어 용액 속의 분자가 산화되는 것을 볼 수 있다. 상기 cyclic voltammetry 는 이와 같은 분자의 산화, 환원을 관측하기 위한 분석도구로, 기준전극을 기준으로 작업전극에 전위를 일정속도로 순환시켜 걸어주고, 작업전극과 카운터 전극 사이의 전류를 측정하는 방식으로 이루어진다. cyclic voltammetry 는 전극의 표면에서 일어나는 반응을 직접적으로 알 수 있는 방법으로 널리 사용되고 있는 방법으로써, 상기 결과와 같이 본 발명의 열화탄소 바닥전극과 탄소나노튜브가 전기적으로 잘 연결된 것을 확인하였으며, 본 발명의 탄소나노튜브 전극이 전극으로서의 역할을 수행하는 것을 알 수 있었다.
- [0108] (2)Cyclic voltammetry 분석 2
- [0109] 본 발명의 비교예 1에 의해 제조된 전극을 탈 이온수 (deionized water; DI) 및 100 mM 의 KCl 용액 각각에 페리시아화칼륨(potassium ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$))을 산화환원 반응 분자로 첨가하여 cyclic voltammetry를 측정하였고, 페리시아화칼륨이 첨가되지 않은 순수한 탈 이온수에서의 cyclic voltammetry 및 100mM KCl 용액에서의 cyclic voltammetry를 측정하였으며, 그 결과는 하기 도 7에 나타내었다.
- [0110] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 의해 제조된 전극은 명확한 전기화학적 특성이 관측되지 않았으며, 이는 본 발명의 탄소나노튜브 전극과 달리 백금전극과 탄소나노튜브의 전기적 접합이 좋지않은 이유인 것으로 판단된다.
- [0111] 이에 따라 본 발명에 따른 열화탄소 바닥전극과 탄소나노튜브의 접합으로 인하여 우수한 전기적 특성을 나타내는 것임을 확인할 수 있었다.
- [0112] (3)전기화학적 신호변화 측정
- [0113] 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 탄소나노튜브 전극과 실시예 2의 단계 1까지만 수행되어 탄소나노튜브가 존재하지 않는 전극의 전기화학적 신호변화를 측정하기 위하여 상기 Cyclic voltammetry 분석방법과 동일한 방법으로 전기화학적 신호변화를 측정하였고, 그 결과는 하기 도 8에 나타내었다.
- [0114] 도 8에 나타난 바와 같이 실시예 2의 단계 1까지만 수행되어 탄소나노튜브가 존재하지 않는 경우보다 실시예 2의 탄소나노튜브 전극에서 전기화학적 신호가 증가한 것을 알 수 있으며, 이를 통하여 본 발명의 탄소나노튜브

전극의 우수성을 확인할 수 있었다.

[0115] (4)전기화학적 특성 분석

[0116] 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 탄소필라 전극을 탈 이온수 (deionized water; DI) 및 100 mM 의 KCl 용액에 페리시아나화칼륨(potassium ferricyanide ($K_3[Fe(CN)_6]$))을 산화환원 반응 분자로 첨가하되 그 양을 변화시키며 전기화학적 특성을 분석하였고, 그 결과는 하기 도 9에 나타내었다.

[0117] 도 9에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 탄소필라 전극이 전기화학적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이때, 첨가되는 페리시아나화칼륨의 양이 증가할수록 전기화학적 특성이 더욱 향상되는 것을 알 수 있으며, 순수한 탈 이온수에서는 전기화학적 특성이 매우 미미한 것을 확인할 수 있었다.

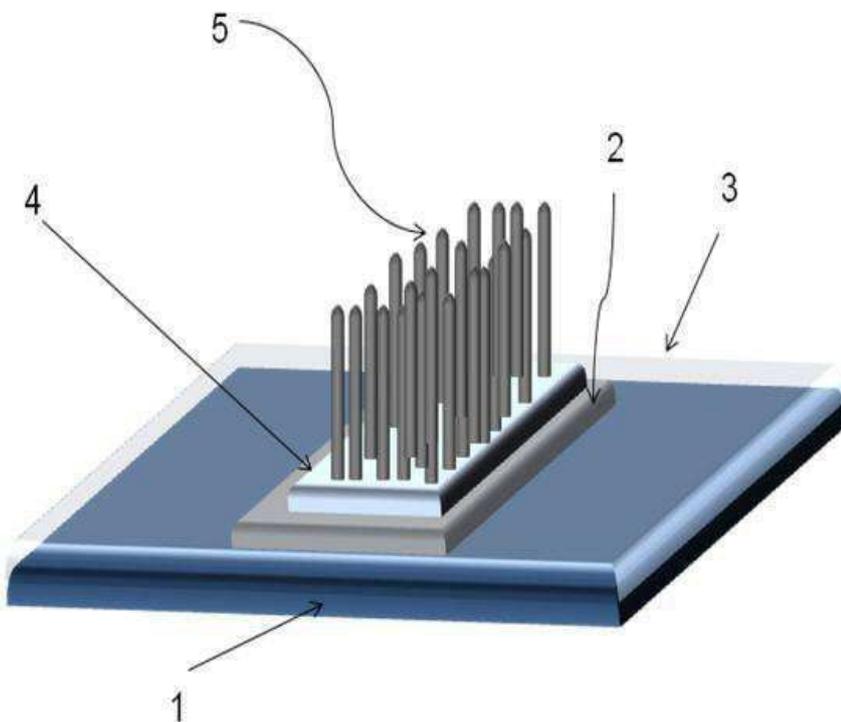
[0118] 이를 통하여 본 발명의 탄소필라 전극이 전기화학센서로 응용되기 충분한 전기화학적 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

부호의 설명

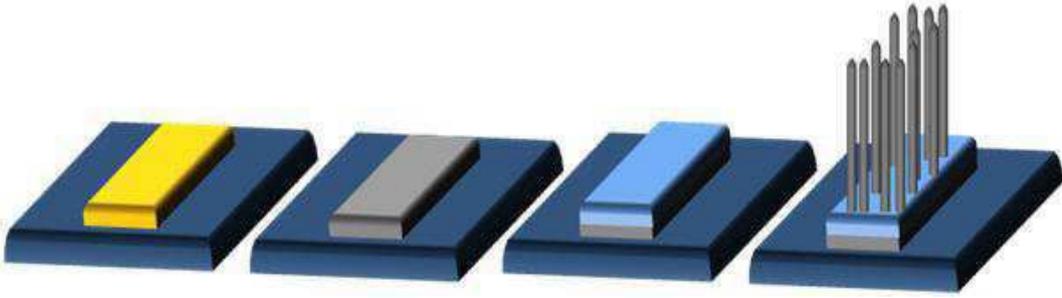
- [0119] 1: 기판
- 2: 탄소전극
- 3: 절연층
- 4: 촉매층
- 5: 탄소나노튜브

도면

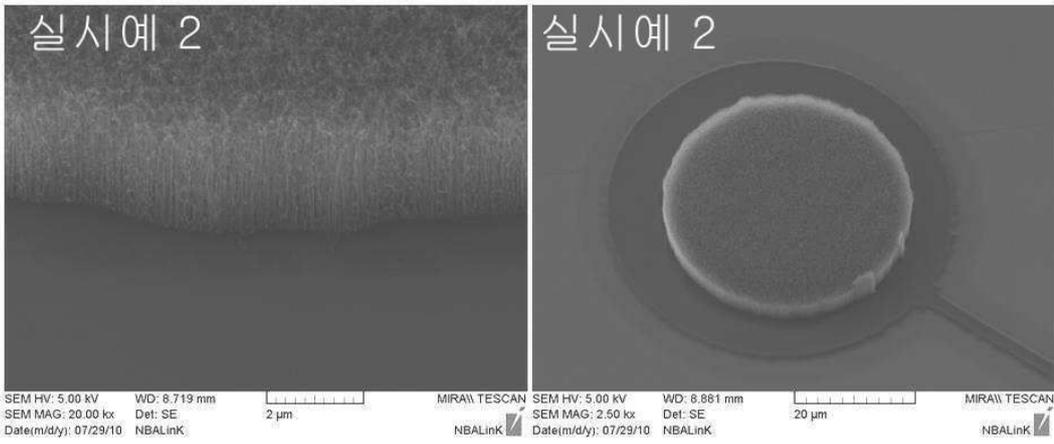
도면1



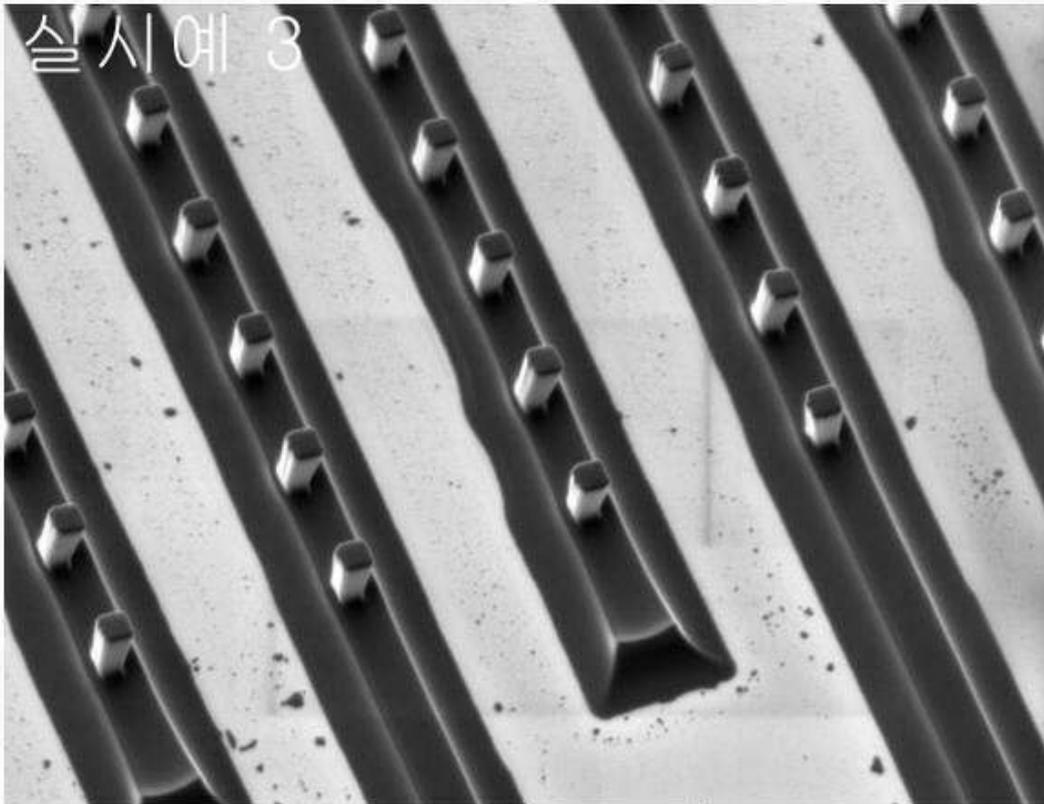
도면2



도면3



도면4



SEM HV: 1.00 kV
SEM MAG: 3.56 kx
Date(m/d/y): 05/24/10

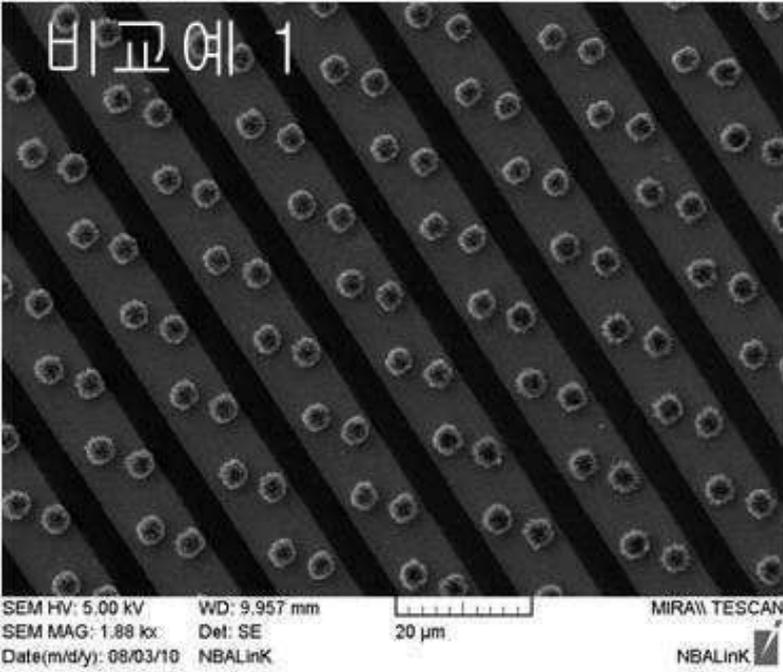
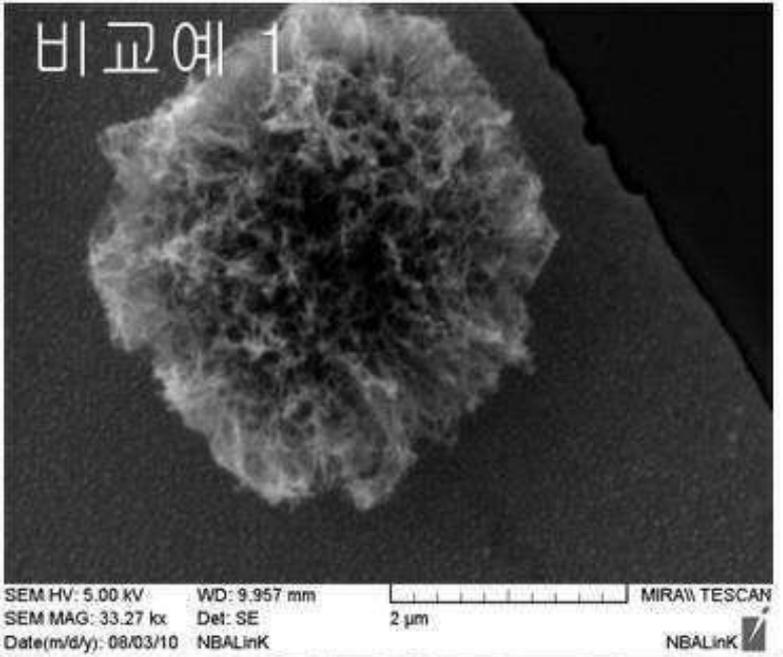
WD: 8.432 mm
Det: SE
NBALink

10 μ m

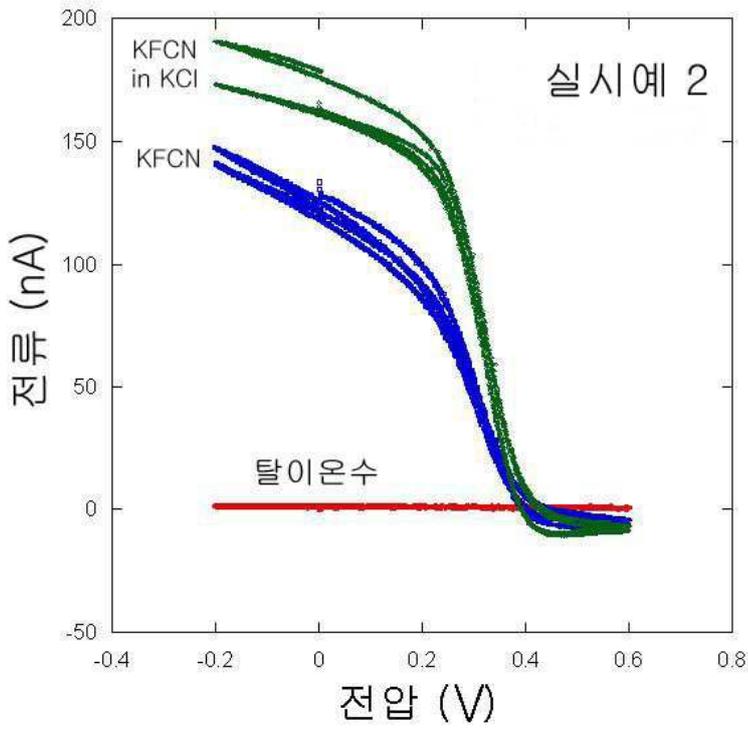
MIRAX TESCAN

NBALink

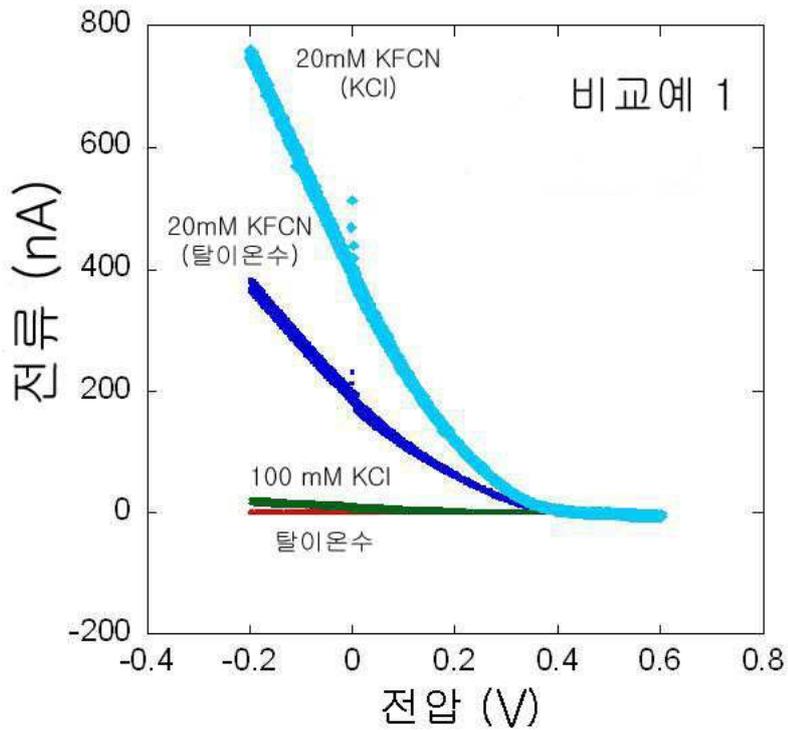
도면5



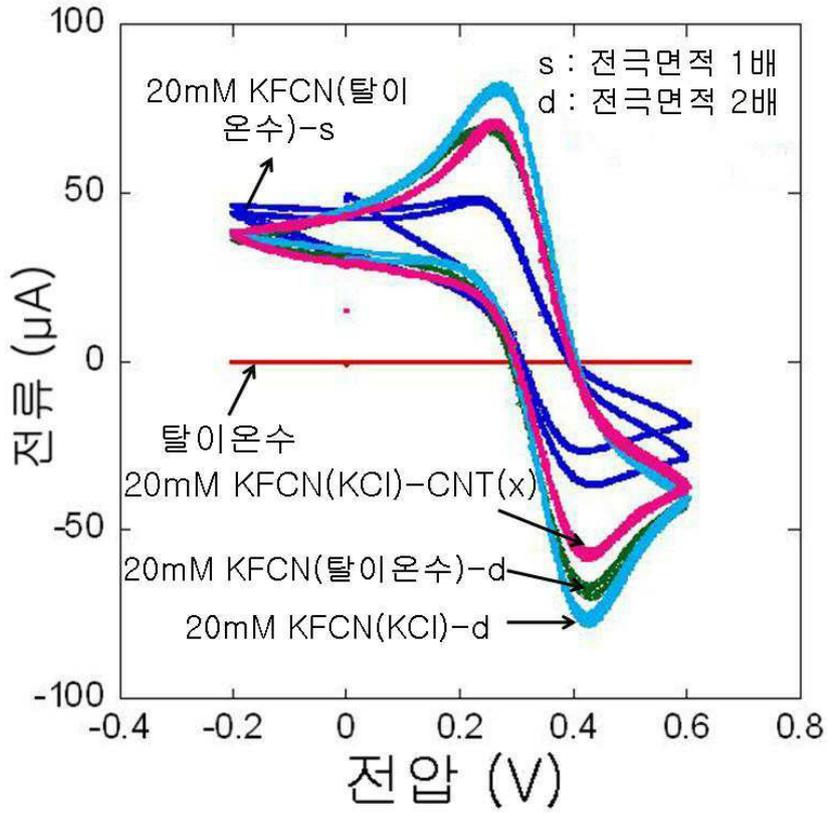
도면6



도면7



도면8



도면9

