

## 열화학기상증착법에 의해 실리콘 기판위에 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브의 성장

°이철진<sup>1</sup>, 김대운<sup>1</sup>, 이태재<sup>1</sup>, 박정훈<sup>1</sup>, 손권희<sup>1</sup>, 류승철<sup>1</sup>, 최영철<sup>2</sup>, 박영수<sup>2</sup>, 최원석<sup>2</sup>, 배동재<sup>2</sup>,  
최원봉<sup>3</sup>, 이내승<sup>3</sup>, 김종민<sup>3</sup>, 이영희<sup>2</sup>

<sup>1</sup>군산대학교 전기공학과, <sup>2</sup>전북대학교 물리학과, 전북대학교 반도체과학기술대학원,

<sup>3</sup>삼성종합기술원

cjlee@ks.kunsan.ac.kr

### Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrates by the thermal CVD

°Cheol Jin Lee<sup>1</sup>, Dae Woon Kim<sup>1</sup>, Tae Jae Lee<sup>1</sup>, Jeong Hoon Park<sup>1</sup>, Kwon Hee Son<sup>1</sup>,  
Seung Chul Lyu<sup>1</sup>, Young Chul Choi<sup>2</sup>, Young Soo Park<sup>2</sup>, Dong Jae Bae<sup>2</sup>, Won Seok Kim<sup>2</sup>,  
Won Bong Choi<sup>3</sup>, Nae Sung Lee<sup>3</sup>, Jong Min Kim<sup>3</sup>, and Young Hee Lee<sup>2\*</sup>,

<sup>1</sup>School of Electrical Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701,

<sup>2</sup>Dept. of Semiconductor Science and Technology, Dept of Physics, and

Semiconductor Physics Research Center, Chonbuk National University, Chonju 561-756,

<sup>3</sup>Display Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology, P.O. Box 111, 440-600,

#### Abstract

We have grown vertically aligned carbon nanotubes in a large area of Co-Ni codeposited Si substrates by the thermal CVD using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas. Since the discovery of carbon nanotubes, Synthesis of carbon nanotubes for mass production has been achieved by several methods such as laser vaporization, arc discharge, and pyrolysis. In particular, growth of vertically aligned nanotubes is of technological importance for applications to FED. Recently, vertically aligned carbon nanotubes have been grown on glass by PECVD. Aligned carbon nanotubes can be also grown on mesoporous silica and Fe patterned porous silicon using CVD. Despite such breakthroughs in the growth, the growth mechanism of the alignment are still far from being clearly understood. Furthermore, FED has not been

clearly demonstrated yet at a practical level. Here, we demonstrate that carbon nanotubes can be vertically aligned on catalyzed Si substrate when the domain density reaches a certain value. We suggest that steric hindrance between nanotubes at an initial stage of the growth forces nanotubes to align vertically and then nanotubes are further grown by the cap growth mechanism.

#### 1. 서론

전기방전법을 사용하여 탄소나노튜브의 성장에 성공한 이후로 [1], 레이저증착법 [2], 전기방전법 [3], 열분해법 [4]과 같은 여러 가지 방법으로 탄소나노튜브의 대량생산을 위한 연구가 진행되었다. 그러나 탄소나노튜브의 직경과 길이 그리고 감긴 형태를 조절하는 것은 거의 불가능한 실정이었다. 탄소나노튜브를 FED(Field emission display)에 응용하려는 상당한 노력 [5-8]에도 불구하고, 복잡한 시료처리 과정과 대면

적 합성의 어려움으로 인하여 실제적인 성과는 여전히 미미한 수준이다. 특히 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브의 성장은 FED 응용을 위해서 기술적으로 매우 중요한 과제이다. 최근 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브가 플라즈마 화학기상증착법으로 글라스위에서 성장된 결과가 보고되었다. [9] 또한 열화학기상증착법을 사용하여 다공질 실리카위에서 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 성장하였고 [10], 다공질 실리콘기판위에서 철(Fe)을 증착시킨 후, 패턴을 형성한 다음, 이 철 패턴위에서 역시 열화학기상증착법을 사용하여 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 성장시켰다. [11] 탄소나노튜브 성장에 있어서 이러한 커다란 성과에도 불구하고 수직방향으로 정렬되는 성장 메카니즘은 여전히 명확하게 밝혀지지 않았고, 더욱이 실질적인 수준의 FED 응용에 관한 가능성도 아직 발표되지 않은 실정이다. 본 논문에서는 열화학기상증착법으로 코발트-니켈 합금막이 증착된 대면적 실리콘 기판위에서 수직으로 정렬된 탄소나노튜브의 성장을 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

비저항이 10-20  $\Omega\text{cm}$ 인 P형 실리콘기판에 두께가 300 nm인 열산화막을 성장시켰다. 그리고 산화막위에 진공도가  $10^{-6}$  Torr인 상태에서 진공증착기를 사용하여 상온에서 코발트-니켈 합금막을 약 100-300 nm 두께로 증착시켰다. 그리고나서 산화막위에서 전이금속이 잘 접촉되도록 아르곤 분위기에서 400 °C 온도로 20 min 동안 열처리를 실시하였다. 열처리된 시료들은 HF 용액에서 100-200 sec 동안 표면처리를 거친후 석영보트를 사용하여 CVD의 반응로 내부로 시료를 집어넣었다. 시료의 크기는 20 mm x 30 mm 이었다. 온도 상승중 전이금속의 산화를 방지하기 위하여 850 °C 온도에 도달하기까지 아르곤가스 200 sccm을 반응로 내부로 공급한 후, 이어서 850 °C에서 5-20 min 동안 암모니아 가스를 80 sccm 공급하여 전이금속의 표면을 처리하였다. 끝이어서 850-900 °C 온도에서 아세틸렌 가스를 10-20 min 동안 15-40 sccm 정도를 반응로 내부로 흘려주어 나노튜브를 성장시킨다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 탄소나노튜브의 전자현미경사진을 보여주고 있다. 그림 1(a)에 의하면 탄소나노튜브는 대면적기판(20 mm x 30 mm)위에서 수직으로 정렬되어 성장된 것을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 표면상태가 매우 깨끗하고 탄소나노튜브의 길이가 거의 균일하게 5  $\mu\text{m}$ 정

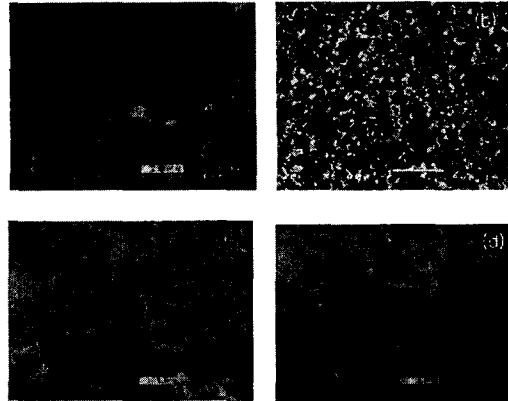


FIG. 1. SEM images of carbon nanotubes grown with gas flow rate of 40 sccm at 850 °C for 10 min. Edges are vividly visualized by peel-off with a razor. (a) A uniformly distributed morphology of vertically aligned carbon nanotubes in large area of 20 mm  $\times$  30 mm, (b) magnified top view, (c) magnified tilted view of carbon nanotubes at the peeled edge, (d) magnified view of (c).

도이며, 직경이 약 200 nm인 것을 알 수 있다. 그림 1(a)에 보이는 탄소나노튜브의 하얀 덩어리는 전자현미경(JEOL, JSM-6400, 20kV)으로 탄소나노튜브의 단면을 보기위하여 스크래치를 낼 때 떨어져나온 부분이다. 그림 1(b)에 의하면 탄소나노튜브의 위쪽 끝부분이 전이금속 덩어리로 막혀있는 것을 보여준다. 그림 1(c)는 탄소나노튜브가 고밀도로 성장된 양상을 잘 보여주고 있는데, 아랫부분에서 탄소나노튜브가 일부 휘어져 있으나 윗부분에서는 대체로 윗쪽을 향해서 직선형태인 것을 알 수 있다. 나노튜브의 밀도는 약  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  이고 일반적인 Spindt type 전계방출어레이에서의 마이크로 탐침 평균밀도보다 대략 100배 더 큰 것을 알 수 있다. 그림 1(d)에서 어떤 나노튜브는 초기상태에서 구부러지는 것을 보여준다. 본 연구결과는 탄소나노튜브가 다공질 기판위에서 정렬된다는 이전의 연구결과[10]와는 다르게 편평한 실리콘기판위에서 단순한 표면처리만으로 수직방향으로 정렬되어 성장할 수 있는 것을 보여주고 있다. 본 연구결과 HF dipping과 암모니아 처리는 전이금속의 표면에서 고밀도의 핵생성자리(nucleation sites)를 얻기위한 매우 중요한 과정을 알 수 있었다.  $\text{NH}_3$  처리가 없으면 탄소나노튜브는 균일하게 성장될지라도 수직으로 정렬되지는 않았다. 따라서 암모니아처리가 탄소나노튜브를 실리콘기판위에서 수직으로 정렬시켜 성장시키는데 핵심적인

역할을 하는 것으로 고려된다.

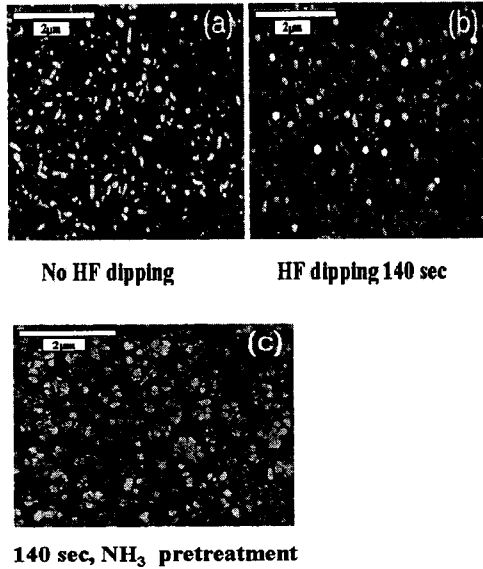


FIG. 2. SEM images of surface morphology for Co-Ni alloy, (a) without HF dipping, (b) HF dipping for 140 sec, and (c) HF dipping for 140 sec followed by  $\text{NH}_3$  pretreatment for 10 min within the reactor.

그림 2(a)와 그림 2(b)에서 보여주는 것처럼 HF dipping은 단순히 전이금속 표면을 식각하며, dipping 시간이 증가하면 표면거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다. HF dipping에 추가적으로 실시하는 암모니아처리 는 전이금속막의 표면을 더 식각시키고 결국은 그림 2(c)에서 보여지는 것처럼 전이금속 덩어리내에 작은 도메인을 형성시키는데, 이러한 작은 도메인이 나노튜브의 수직방향 정렬 성장을 위한 nucleation seed로서 작용한다. 그림 2(c)에 나타난 바와같이 전이금속 덩어리내의 작은 도메인의 크기는 약 200 nm로써 탄소나노튜브의 직경과 거의 일치한다. 이것은 작은 도메인 내에서 탄소원자의 확산이 도메인의 크기에 의해 제한된다는 것을 강하게 암시한다. 암모니아처리를 하지 않으면 나노튜브는 비교적 낮은 밀도로 표면에 누워있는 형태로 성장된다. 코발트-니켈 합금막을 전이금속으로 사용하는 경우, HF dipping과 암모니아처리는 나노튜브를 수직으로 성장시키기 위하여 필수적으로 요구된다. 핵생성밀도가 적정수준에 도달할 경우, 수직 방향이 아닌 다른 방향으로 성장되는 나노튜브들은 인접한 나노튜브들사이에서의 서로 밀어내는 힘에 기인하여 그 방향으로 계속 성장되는 것이 제한된다. 따라서 성장방향을 바꾸어 수직방향으로 계속 성장하게 된

다. 이것은 그림 1(c)와 그림 1(d)에 나타난 바와같이 성장의 초기단계에서 어떤 구부러진 나노튜브들에 의해서 확인될수 있다. 나노튜브들은 서로 반데어발스 힘에 의해 쉽게 꾸러미(bundle)을 만들 수 있다.

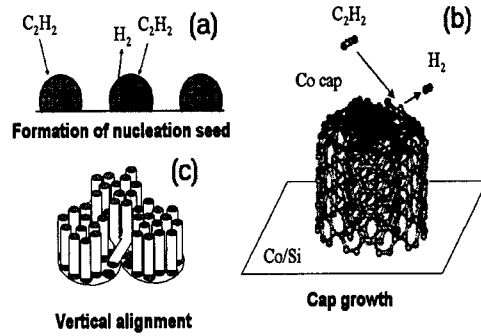


FIG. 3. Schematic diagram of our growth model. (a) Formation of nucleation process :  $\text{C}_2\text{H}_2$  gases are adsorbed on Co domain and carbon atoms can easily diffuse within the domain due to the effect of C-metal eutectic alloy, forming carbon aggregations, which act as a nucleation seed for nanotube growth. (b) Cap growth : As the nanotube grows, some of the metal particles can be pushed upward to form a metal cap for cap growth. The metal cap is a promotor to catalytically decompose the incoming  $\text{C}_2\text{H}_2$  gases and keeps to supply carbon atoms by enhanced diffusion into the growing edge of nanotubes. (c) Mechanism for vertical alignment : Nanotubes grown on doamins within metal clusters are forced to align vertically. Nanotubes at the edge of the metal cluster may not be aligned vertically but will be eventually aligned vertically due to the steric hindrance from other nanotubes.

그림 3은 본 연구에 의해서 제안된 성장모델을 보여주고 있다. 탄소-전이금속 공융합금(eutectic alloy)의 형성은 금속합금속으로 탄소의 확산을 증가시킴으로써, 그림 3(a)에 나타난 바와같이 탄소응집이 일어나고 이어서 탄소나노튜브의 성장이 진행된다. 이때 탄소의 확산은 금속파티클내의 작은 도메인에 의해 제한되기 때문에 나노튜브의 직경은 도메인의 크기보다 더 작아야 한다. 이러한 금속캡은 가장자리에서 나노튜브의 dangling bond를 포화시킴으로써, 나노튜브의 가장자리를 안정화시킨다. 탄소원자의 충분한 공급을 가정하고 금속덩어리내에서의 도메인 밀도가 충분히 높다고 가정하면 나노튜브는 그림 3(c)에 보여지는 것처럼 수직방향으로 정렬되어 성장하게 된다. 탄소나노튜브가 더 성장하게 되면 아세틸렌 가스는 전이금속의 표면에

높은 밀도로 존재하는 탄소나노튜브로 인하여 기판의 바닥부분까지 쉽게 도달하지 못한다. 대신에 아세틸렌 가스는 나노튜브의 윗부분에 있는 금속캡에 훨씬 쉽게 도달하게 되고 금속캡에 흡착된 탄소원자는 나노튜브의 가장자리로 확산할 수 있다. 완전한 육각형의 형성은 금속캡의 촉매작용에 의해서 촉진되며 [14] 이러한 금속캡은 나노튜브의 성장을 지속시킨다. 이러한 캡 성장모델은(the model of cap growth) 대면적에서 균일한 높이의 나노튜브 성장과 성장시간으로 나노튜브의 길이를 일정하게 조절할 수 있는 것을 잘 설명할 수 있으며, 또한 본 연구결과와 다른 연구결과들에서 관찰된 나노튜브의 끝부분에 금속캡이 존재하는 현상을 잘 설명할 수 있다. [9] 그러나, 이전에 발표된 베이스 성장모델(the model of base growth)로는 촉매금속막이 패턴된 기판위에서 나노튜브가 균일한 길이로 성장되는 것을 설명할 수 없다.[11]

#### 4. 결론

열화학기상증착법으로 코발트-니켈 합금막이 증착된 평평한 실리콘기판위에 대면적으로 균일하게 탄소나노튜브를 수직방향으로 정렬시켜 성장시켰다. 연구결과에 의하면 도메인 밀도가 적정수준에 도달될 경우, 전이금속막위에서 탄소나노튜브가 수직으로 정렬되어 성장되는 것을 확인할 수 있었다. 성장의 초기단계에서는 탄소나노튜브사이에서 steric hindrance에 의해서 나노튜브가 수직으로 성장되고, 이어서 나노튜브들은 캡 성장 모델에 의해서 계속적으로 성장된다. 본 연구결과에 의하면 실리콘공정을 기반으로하는 단순한 공정을 사용하여 대면적으로 FED를 제작할 수 있기 때문에 표시소자 제작을 위한 새로운 응용 가능성을 제시하였다고 생각된다.

#### 참고문헌

[1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature (London)* 354, 56-58 (1991).  
 [2] Thess, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 273, 483-487 (1996).  
 [3] Journet C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature (London)* 388, 756-758 (1997).  
 [4] Terrones, M. et al. Controlled production of aligned-nanotube bundled. *Nature (London)* 388, 52-55 (1997).  
 [5] de Heer W. A. et al. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science* 270,

1179-1180 (1995).  
 [6] Collins, P. G., Zettl, A. Unique characteristics of cold cathode carbon-nanoyube-matrix field emitters. *Phys. Rev. B*55, 9391-9399 (1997).  
 [7] Saito, Y. et al. Conical beams from open nanotubes. *Nature (London)* 389, 554-555 (1997).  
 [8] Wang, Q. H. et al. A nanotube-based field-emission flat panel display. *Appl. Phys. Lett.* 72, 2912-2913 (1998).  
 [9] Ren, Z. F. et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* 282, 1105-1107 (1998).  
 [10] Li, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* 274, 1701-1703 (1996).  
 [11] Fan, S. et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science* 283, 512-514 (1999).  
 [12] Kong, J. et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature (London)* 395, 878-881 (1998).  
 [13] Lee, C. J., et al., submitted to *Appl. Phys. Lett.*  
 [14] Lee, Y. H. et al. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes : An ab initio study. *Phys. Rev. Lett.* 78, 2393-2396 (1997).