

열화학기상증착법에 의한 대면적 실리콘 기판위에서의 탄소나노튜브 성장

°김대운, 이철진¹, 이태재¹, 박정훈¹, 손권희¹, 강현근¹, 송흥기¹, 최영철², 박영수², 최원석²,
최용각³, 유수창³, 이영희²

¹군산대학교 전기공학과, ²전북대학교 물리학과, 반도체과학기술대학원, ³군산대학교 화학과

cjlee@ks.kunsan.ac.kr

Growth of carbon nanotubes on a large area of Si substrate by the thermal chemical vapor deposition

°Dae Woon Kim¹, Cheol Jin Lee¹, Tae Jae Lee¹, Jeong Hoon Park¹, Kwon Hee Son¹,
Kyun Geun Kang¹, Hong Ki Song¹, Young Chul Choi², Young Soo Park², Won Seok
Kim², Young Gak Choi³, Soo Chang Yu³, and Young Hee Lee^{2*},

¹School of Electrical Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701,

²Dept. of Semiconductor Science and Technology, Dept. of Physics, and Semiconductor
Physics Research Center, Chonbuk National University, Chonju 561-756,

³Department of Chemistry, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

Abstract

We have synthesized carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition of C₂H₂ on transition metal-coated silicon substrates. Carbon nanotubes are uniformly synthesized on a large area of the plain Si substrates, different from previously reported porous Si substrates. It is observed that surface modification of transition metals deposited on substrates by either etching with dipping in a HF solution and/or NH₃ pretreatment is a crucial step for the nanotube growth prior to the reaction of C₂H₂ gas. We will demonstrate that the diameters of carbon nanotubes can be controlled by applying the different transition metals.

1. 서론

탄소나노튜브가 NEC의 이지마박사에 의해서 전기방전법으로 최초로 합성된 이후로 [1] 전기방전법 [2]과 레이저증착법 [3]과 열분해법 [4] 그리고 플라즈마화학기

상증착법 [5]을 이용한 탄소나노튜브의 합성이 광범위하게 연구되었고 아울러 탄소나노튜브가 가지는 물리적 화학적인 특성 [6]과 나노크기의 소자들에 대한 응용 [7]이 관심을 모으게 되었다. 탄소나노튜브의 대량생산이 전기방전법 [8]과 레이저증착법 [3]에 의해서 실현되었지만 탄소나노튜브의 직경과 길이 그리고 정렬방향을 조절하는 것은 아직도 어려운 실정이다. 고품질의 탄소나노튜브를 대면적에서 균일하게 합성하는 것은 여러 종류의 나노크기 소자들에 응용하기 위해서 필수적으로 요구된다. 최근 다공질 실리카 [9]와 Fe막을 패터한 다공질 실리콘기판 [10]위에서 열화학기상증착법을 사용하여 기판에 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브를 합성시키는 것을 성공하였다. 그러나 이러한 경우 나노크기의 소자에 적용하기에는 시료의 처리조건이 너무 복잡하고 더욱이 다공질물질에서는 구멍의 크기가 불균일하기 때문에 탄소나노튜브의 직경을 조절하기가 매우 어렵게 된다. 더욱이 편평한 실리콘 기판위에 탄소나노튜브를 합성시키는 것은 나노크기의 소자적용과 실리콘에 기반을 둔 광전자소자의 응용에 필수적인 요소이다. 본 논문에서 우리는 열화학기상증

작법에 의해 넓은 면적의 편평한 실리콘 기판위에서 균일한 크기의 직경과 높은 밀도를 갖는 고품질 탄소나노튜브의 합성을 보고하고자 한다.

2. 실험방법

비저항이 10-20 Ω cm인 P형 실리콘기판에 두께가 300 nm인 열산화막을 성장시켰다. 그리고 산화막위에 진공도가 10^{-6} Torr인 상태에서 진공증착기를 사용하여 상온에서 코발트 또는 니켈막을 약 100-300 nm 두께로 증착시켰다. 그리고나서 시료들을 아르곤분위기에서 400 $^{\circ}$ C 온도로 20분 동안 열처리를 실시하였다. 열처리후 시료들을 HF용액에서 100-400 sec 동안 담가놓았다. 그리고나서 석영보트를 사용하여 CVD의 반응로 내부로 시료를 집어넣었다. 시료의 크기는 20 mm x 30 mm 이었다. 그리고나서 반응온도에 도달하기전까지 아르곤가스를 석영반응로 내부로 200 sccm 흘려주었다. 이어서 850-900 $^{\circ}$ C 온도에서 아세틸렌가스를 반응로 내부로 흘려주었다. 탄소나노튜브를 성장시킨 후, 반응로의 온도가 상온에 도달할때까지 아르곤가스를 흘려주었다.

3. 결과 및 고찰

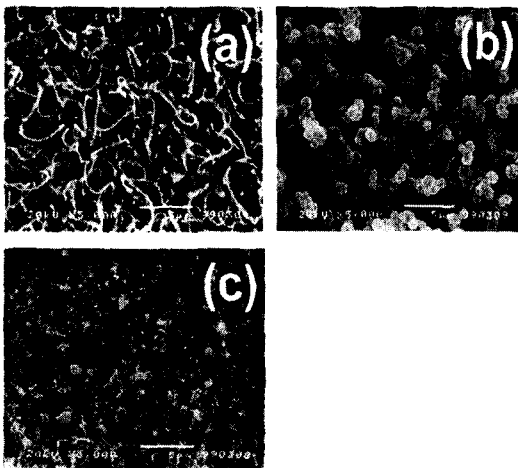


FIG. 1. SEM image of carbon nanotubes on Co-coated Si substrates with the HF dipping time for (a) 300 sec and (b) 200 sec. No carbon nanotubes were grown for the shorter dipping time but instead carbonaceous particles were deposited. (c) SEM image of nanotubes on a Ni/Co-coated Si Substrate. The growth conditions are described in the text.

그림 1(a)는 실리콘기판위에 코발트막을 증착시킨 후, HF용액에서 300sec 동안 표면처리를 한 후, 성장시킨 탄소나노튜브의 전자현미경사진을 보여주고 있다. 아세틸렌가스를 900 $^{\circ}$ C에서 15 sccm으로 20 min 동안 흘려주면서 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장된 탄소나노튜브는 매우 높은 밀도로 균일하게 분포하고 있고, 직경은 약 200 nm이며, 또한 넓은 표면영역 전체에 걸쳐서 어떠한 탄소파티클도 관찰되지 않았다. 모든 탄소나노튜브는 길다란 국수형태로 표면에 누워있고 끝부분은 금속덩어리로 덮혀있는데 이러한 현상은 이전의 연구결과와 잘 일치하고 있다. [3,5,9,11] 이러한 현상은 탄소나노튜브의 성장에 있어서 탄소나노튜브의 끝부분에 있는 금속덩어리가 촉매로서 결정적인 역할을 한다는 것을 의미한다. [11] HF 용액에서 200 초 동안 표면처리를 한 경우에는 그림 1(b)에 보이는 것처럼 코발트막위에는 탄소나노튜브가 전혀 성장되지 않았고 대신에 탄소파티클이 덮혀있다. 전이금속막을 HF 용액에서 250-300 sec 정도로 표면처리를 할 경우 탄소나노튜브가 표면전체에 걸쳐서 고밀도로 균일하게 성장되었지만 400 sec 동안 표면처리를 할 경우 전이금속이 모두 식각되어서 탄소나노튜브가 성장되지 않았다. HF 용액에 시료를 담가놓는 시간은 산화막위에서 존재하는 전이금속막의 두께와 밀접하게 연관되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 비록 전이금속막을 HF 용액에서 200 sec 표면처리를 할 경우에도 탄소나노튜브를 성장하기전에 표면을 암모니아처리하게 되면 직경이 동일한 탄소나노튜브가 표면에 성장되지만 밀도는 현저히 감소하였다. 암모니아처리는 반응로에서 850 $^{\circ}$ C 온도에서 암모니아가스의 유량을 300 sccm으로 10 min 동안 흘려주었다. 탄소나노튜브 성장에 대한 촉매금속의 의존성을 평가하기 위하여 실리콘기판에 코발트를 증착시킨 후 그위에 니켈을 100nm 증착시켰다. 그리고 HF 용액에 200 sec 동안 담근후, 이어서 850 $^{\circ}$ C 온도에서 암모니아가스의 유량을 300 sccm으로 10 min 동안 흘려주면서 표면처리를 하였다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 아세틸렌 가스 40 sccm을 10 min 동안 흘려주었다. 그림 1(c)에 나타난 것처럼 탄소나노튜브가 밀도는 높지않지만 표면전체에 성장된 것을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 직경이 약 100 nm로써, 표면이 코발트인 경우의 200 nm에 비해서 절반 수준인 것을 나타낸다. 탄소나노튜브의 밀도는 상당히 낮고 탄소파티클이 부분적으로 탄소나노튜브와 함께 관찰되었다.

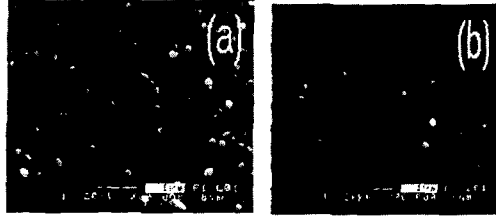


FIG. 2. The surface morphologies of Co metal layers on Si substrate, treated for different HF dipping times for (a) 100 sec and (b) 300 sec.

그림 2는 실리콘 기판위에 증착된 코발트막의 표면상태(surface morphology)를 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림 2(a)는 HF 용액에서 200 sec 동안 코발트표면을 담가놓은 조건인데, 코발트막이 부분적으로 식각되고 표면거칠기가 증가한 것을 알 수 있다. HF 용액에서 dipping 시간을 증가시켜 300 sec 동안 코발트표면을 담가놓으면 그림 2(b)에 나타난 것처럼 코발트막의 식각이 더 진행되면서 표면에 microcrack이 형성되는 것을 알 수 있다. 한편 HF dipping 시간을 더 증가시켜 400 sec 동안 코발트표면을 담가놓으면 실리콘 기판위에 있는 코발트막이 완전히 식각되었다. 이러한 현상은 나노튜브의 성장이 전이금속막의 표면상태에 의해 결정적으로 영향을 받는 것을 의미한다.

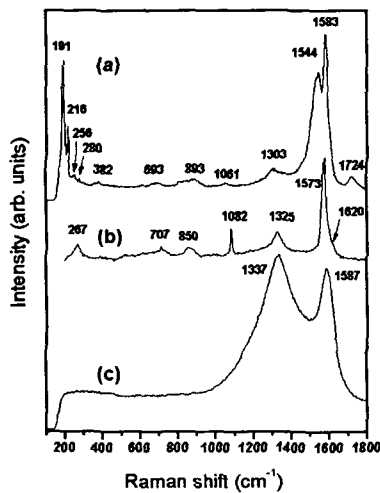


FIG. 3. Raman spectra of carbon nanotubes

synthesized with various methods. (a) Single-wall nanotubes were catalytically synthesized with a Ni-Fe mixture at 360 Torr by arc discharge of a graphite rod. (b) Multi-wall nanotubes were synthesized by arc discharge without transition metals at 500 Torr. (c) Carbon nanotubes were grown by thermal CVD.

그림 3은 여러 가지 방법으로 성장된 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 본 연구에서는 632.8 nm 파장을 갖는 He-Ne 레이저를 장착한 Micro-Raman spectroscopy가 사용되었다. 단중벽 탄소나노튜브는 전기방전법에 의해서 합성되었다. 고분해능 전자현미경의 측정에 의하면 단중벽 탄소나노튜브의 직경은 10 nm이었다. 그림 3(a)에 의하면 1583 cm^{-1} 에 있는 graphitic sheet의 특성을 나타내는 G-line이 분명하게 보여지고 있다. [12] G-line 이외에도 1543.7 cm^{-1} 에 있는 피크는 서로 다른 직경을 갖는 단중벽 탄소나노튜브의 존재를 알려주고 있다. [13] 190.5와 215.4 cm^{-1} 에 뚜렷하게 나타나는 저 에너지 피크는 radial 방향을 따라서 진동하고 있는 나노튜브의 breathing mode를 나타내고 있다. [13] 1724 cm^{-1} 에 있는 피크는 breathing mode(190.5 cm^{-1})와 G-line의 피크의 상호작용에 의한 2차 Raman scattering에 기인한다. 이러한 2차 피크의 존재는 성장된 탄소나노튜브가 단중구조임을 나타낸다. 1303 cm^{-1} 에 있는 피크는 탄소결합이나 탄소파티클에 의해 나타난다. [14] 그림 3(b)에 전기방전법에 의해 전이금속을 첨가하지 않고 합성한 다중벽 탄소나노튜브의 Raman spectrum을 보여주고 있다. 이 경우 나노튜브의 직경은 약 100 nm 이었다. 1620 cm^{-1} 에 있는 작은 피크를 포함하는 1543.7 cm^{-1} 에 있는 또렷한 G-line은 다중벽 탄소나노튜브를 나타낸다. 이 경우에는 1720 cm^{-1} 근처에 있는 어떠한 2차 피크도 관찰되지 않는데, 이것은 다중벽 탄소나노튜브의 존재를 잘 확인시켜준다. 열화학기상증착법으로 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectrum은 그림 3(c)에 나타난 것처럼 1587 cm^{-1} 에서 G-line 피크가 분명하게 나타나지만 1720 cm^{-1} 근처에는 어떠한 2차 피크도 관찰되지 않는다. 1337 cm^{-1} 근처에 있는 broad한 피크는 상대적으로 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브가 전이금속의 표면에 깨끗하고 균일하게 성장되지만 낮은 성장온도에 기인하여 나노튜브 벽에 결함이 있는 탄소층이 존재하는 것을 나타낸다. 낮은 에너지에서는 어떠한 피크도 관찰되지 않는데, 이러한 분석은 열화학기상증착법에 의해 성장된 탄소나노튜브의 외벽 표면에 많은 탄소파티클을 함유하고 있고 다중벽 구조인 것을 나타낸다.

4. 결론

열화학기상증착법으로 편평한 실리콘기판위에서 대면적으로 균일하게 분포하는 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장된 탄소나노튜브는 탄소파티클이 없이 깨끗한 상태이었으며 Raman spectrum은 다중벽 탄소나노튜브가 성장된 것을 나타냈다. 나노튜브의 직경은 전이금속의 종류에 의해서 변화하였고, 고품질의 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 HF dipping과 암모니아 처리를 통하여 전이금속막의 표면상태를 조절하는 것이 매우 중요한 것을 알 수 있었다. 이러한 열화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 성장은 대면적 기판위에서 고품질의 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 가능하여 FED를 비롯한 소자 응용에 유리한 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature (London)* 363, 605 (1993).
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science*, 273, 483 (1996).
- [4] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Nature* 388, 52 (1997).
- [5] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282, 1105 (1998).
- [6] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen, and J. M. Gibson, *Nature* 381, 678 (1996).
- [7] W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179 (1995).
- [8] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Nature (London)* 388, 756 (1997).
- [9] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qain, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang,

Science 274, 1701 (1999).

- [10] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Casell, and H. Dai, *Science* 283, 512-514 (1999). *Science* 283, 512 (1999).
- [11] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, W. S. Kim, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, unpublished.
- [12] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi, *Carbon* 33, 959 (1995).
- [13] A. M. Rao, E. Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Science* 275, 187 (1997).
- [14] Y. Kawashima and G. Katagiri, *Phys. Rev. B* 59, 62 (1999).