

촉매 CVD법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 및 특성에 관한 연구

윤형석, 류호진, 조태환*, 장호정**, Fumio Saito***

한국화학연구소 화학소재연구부

단국대학교 공업화학과*, 전자공학과**

동북대학교(일본) 소재공학연구소***

Study on the Preparation and Characteristics of Carbon Nanotubes using Catalytic CVD

Hyoung Seuk Youn, Hojin Ryu,

Tae-hwan Cho*, Ho Jung Chang**, Fumio Saito***

Advanced Materials Division Korea Research Institute of Chemical Technology,

*Dept. of Industrial Chemistry Dankook University,

**Dept. of Electronics Engineering Dankook University,

***Institute for Advanced Materials Processing Tohoku University, Japan

1. 서 론

1991년, Iijima 박사가 전기 방전법을 사용하여 음극선상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 처음으로 발견하였다.[1] 탄소나노튜브가 발견된 이후에, 그 독특한 특성 때문에 응용분야에 대한 많은 연구가 있었다. 탄소나노튜브는 그 구조적 특성으로 인해 field emitter, 반도체 디바이스, electrochemical capacitor 등에 다양한 응용이 가능하며, 특히 낮은 전압하에서도 높은 전류를 방출하기 때문에 FEA(field emitter array) 소자로 많은 관심을 끌고 있다.[2-6] 그러나, 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 사용하기 위해서는 많은 문제점을 해결해야 한다. 그 중에서도 탄소나노튜브의 길이와 직경의 조절, 그리고 수직 배향하는 것이 필요하다.

1998년에 미국 뉴욕주립대의 Ren 교수가 PE-HF-CVD(plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition)를 이용하여 666℃ 이하의 온도에서 유리기판 위에 수직 배향된 탄소나노튜브를 제작하였다.[7] 이것은 800~900℃의 성장 온도를 요하는 열 CVD 공정에 비하여 매우 낮은 온도에서 수직 성장을 시켰다는데 큰 의미가 있다. 본 연구에서도 플라즈마 CVD 방법을 이용하였지만, Ren 교수와는 hot filament를 쓰지 않은 것이 큰 차이점이다. 따라서, 본 연구는 600℃ 이하의 저온에서 유리 기판위에 탄소나노튜브를 수직 배향시키는 것이다.

본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 최근 각광을 받고 있는 응용분야의 하나인 FED의 emitter로서 사용하기 위해 양질의 탄소나노튜브 성장시 촉매 CVD를 이용하여 유리 기판에 수직 배향의 최적의 조건에 대해 연구를 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 유도 결합형 플라즈마 화학기상증착법(Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition : ICPCVD)을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. Fig. 1에 본 연구에서 사용된 장비의 개략도를 나타내었다. 본 연구에서 사용된 장비의 특징은 rf

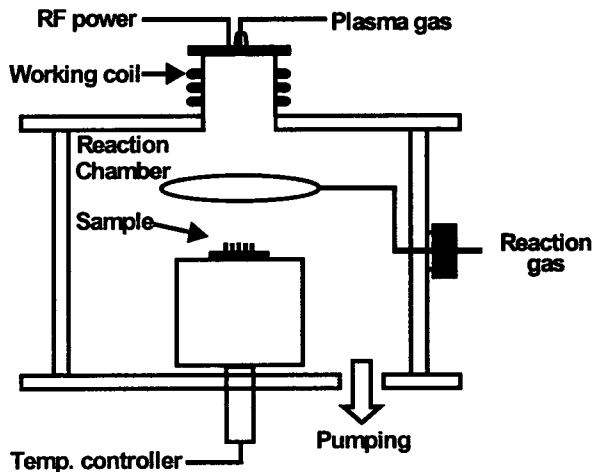


Fig. 1 A schematic diagram of an ICPCVD.

플라즈마를 사용하여 고밀도의 플라즈마를 발생시킬 수 있고, 플라즈마 가스와 반응 가스를 분리해서 반응기에 주입함으로써 반응가스의 밀도를 높여줄 수 있다는 점이 특징이다. 본 연구에서는 기판으로 강화 유리를 사용하였고, 탄소의 원료 가스로 C_2H_2 가스를 사용하였다. 플라즈마 발생 가스와 에칭 가스로는 H_2 또는 NH_3 가스를 사용하였다. 먼저, 1 inch 강화 유리를 준비하여 진한 황산과 과산화 수소를 1:1로 혼합한 용액에 세척을 하였다. 세척된 각 유리 기판에 rf sputter를 이용하여 Cr과 Ni을 50~500 Å의 두께로 증착시켰다. 준비된 시편을 반응기에 넣은 후, 진공을 5×10^{-6} torr 이하로 만들어 준다. 진공이 5×10^{-6} torr 이하가 되면 기판을 $400^\circ C \sim 600^\circ C$ 의 온도로 가열한다. 그 후에, H_2 가스 또는 NH_3 가스를 50~150 sccm으로 주입하여 각 기판을 에칭한다. 이때 rf generator를 작동시켜 150W의 power로 플라즈마를 발생시킨다. 에칭 시간은 0~7분으로 하였다. 에칭 후, 탄소나노튜브 성장을 위해 H_2 가스(또는 NH_3 가스)와 C_2H_2 가스를 20~100%의 비율로 반응기에 주입한다. 그리고, 150W의 플라즈마를 발생시켜서 60분 이내에서 탄소나노튜브를 성장시켰다.

본 연구에서 성장시킨 탄소나노튜브는 SEM(XL 30S FEG, Philips), TEM, Raman(Jobin Yvon T64000, France)을 이용하여 그 특성을 분석하였다.

3. 공정 온도에 따른 탄소나노튜브의 성장

본 연구에서 공정 온도에 따른 탄소나노튜브의 성장을 관찰하기 위하여 $400^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 의 온도에서 실험을 하였다. 각 시편을 준비하여 반응기에 넣고, 진공을 5×10^{-6} torr로 맞춘다. 진공이 5×10^{-6} torr가 되면, 기판을 가열하여 온도를 $400^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 로 유지하였다. 그 후에, H_2 가스 또는 NH_3 가스를 50~150 sccm으로 주입하여 각 기판을 에칭한다. 이때, 150W의 power로 플라즈마를 발생시킨다. 에칭 시간은 3분에서 7분으로 하였다.

에칭을 한 후, 플라즈마 가스(H_2 , NH_3)와 반응 가스(C_2H_2)를 다양한 비율로 반응기에 주입한다. 그리고, 150W의 플라즈마를 발생시켜서 60분 이내로 탄소나노튜브를 성장시켰다. Fig. 2에 $400^\circ C$ 와 $600^\circ C$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. Fig. 2를 통하여 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 $400^\circ C$ 의 경우 rod와 soot로 구성된 것을 알 수 있고, $600^\circ C$ 의 온도에서는 탄소나노튜브가 형성된다는 것을 알 수 있다. 성장

된 탄소나노튜브의 직경은 약 80~150 nm 정도인 것을 관찰할 수 있다. 따라서, ICPCVD법에 의하여 고품위 탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 600°C 정도의 공정 온도가 요구되었다.

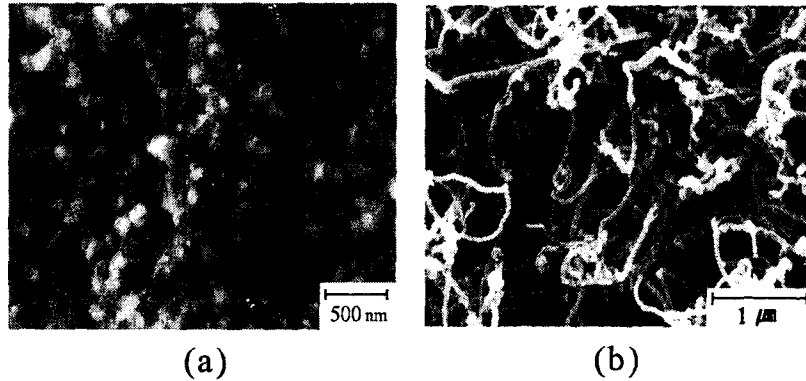


Fig. 2 Carbon nanotubes prepared by ICPCVD at (a) 400°C (b) 600°C.

3. 에칭 시간에 따른 탄소나노튜브 성장

각 시편을 준비하여 반응기에 넣고, 진공을 5×10^{-6} torr로 맞춘다. 그 후, 기판을 가열하여 온도를 600°C가 되게 맞춘다. 온도가 600°C가 되면, 에칭을 한 후, 플라즈마 가스와 반응가스를 다양한 비율로 반응기에 주입하여 탄소나노튜브를 성장시킨다. Fig. 3은 에칭 한 후의 표면과 성장된 탄소나노튜브의 SEM 관찰 결과이다. Fig. 3의 (a)는 600°C의 온도에서 NH_3 플라즈마를 사용하여 5분간 에칭 처리를 한 기판의 표면 사진이다. 에칭된 표면에서의 Ni 입자의 크기는 10~20 nm로 높은 밀도로 분포되어 있다. 그리고, 이 기판을 이용하여 에칭 가스로 NH_3 와 반응 가스로 C_2H_2 를 사용하여 30분간 성장시킨 탄소나노튜브의 수직 배향된 모습을 Fig. 3의 (b)에 나타내었다. 수직 배향된 탄소나노튜브의 SEM 사진은 60° 기울여서 관찰하였다. 성장된 탄소나노튜브의 평균 직경은 100~150 nm 정도이며, 길이는 약 3 μm 정도로 성장된 것을 관찰할 수 있다.

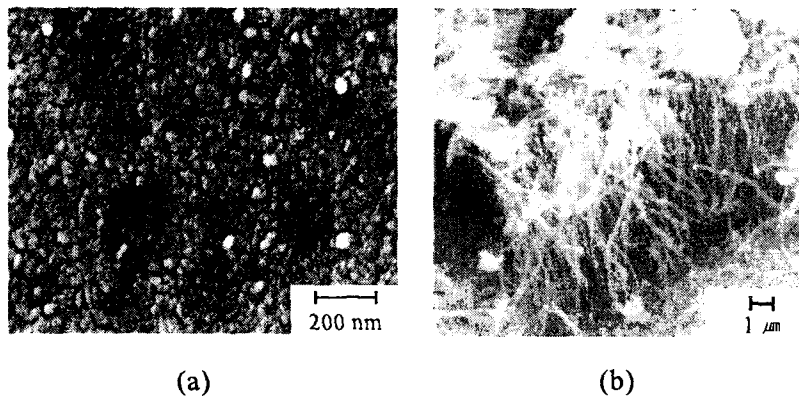


Fig. 3 SEM image of glass substrate.
 (a) : NH_3 plasma etching,
 (b) : Carbon nanotubes grown with (a).

본 연구에서 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 이 사진에서 알 수 있듯이, 본 연구에서 성장시킨 탄소나노튜브는 multi-wall을 나타내고, 속이 비어있는 tube 형태로 성장이 되었음을 관찰할 수 있다. 이 사진의 결과로부터 탄소나노튜브는 외경이 약 90 nm 이고, 내경은 약 40 nm를 나타내었다.

Fig. 5는 본 연구에서 성장시킨 탄소나노튜브의 Raman 분석 결과를 나타낸 것이다. Raman 분석결과 탄소나노튜브의 peak인 1587 cm^{-1} 에서 강한 peak가 나타났다. 이것으로 탄소나노튜브의 생성을 알 수 있었고, 성장된 탄소나노튜브의 결정성이 좋음을 알 수 있었다.[8]

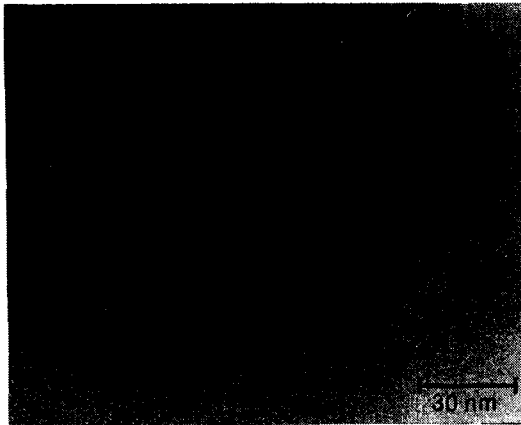


Fig. 4 TEM image of CNTs.

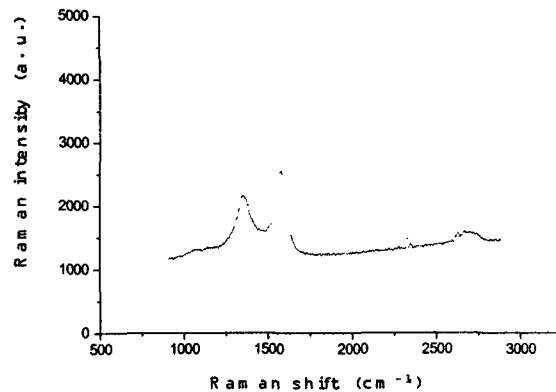


Fig. 5 Raman spectra of CNTs.

4. 참고 문헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
2. S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo, and Y.Saito, *SID'98 Digest*, 1052 (1998)
3. W. B. Choi, D. S. Chung, S. H. Park, and J. M. Kim, *SID'99 Digest*, 1135 (1999)
4. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997)
5. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Nature*, **381**, 678 (1996)
6. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999)
7. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science*, **282**, 1105 (1998)
8. W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, and S. Xie, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 20 (1997)