

플라즈마 화학 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 촉매 성장에 관한 연구

Catalytic growth of carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD)

정성희, 장건익
(Seong-hoe Jeong, Gun-Eik Jang)

Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) was successfully grown on Ni coated silicon wafer substrate by applying PECVD technique(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). As a catalyst, Ni thin film of thickness ranging from 15~30nm was prepared by electron beam evaporator method. In order to find the optimum growth condition, the type of the gas mixture such as $C_2H_2-NH_3$ was systematically investigated by adjusting the gas mixing ratio in temperature of 600°C under the pressure of 0.4 torr. The diameter of the grown CNTs was 40~150nm. As NH_3 etching time increased the diameters of the nanotubes decreased whereas the density of nanotubes increased. TEM images clearly demonstrated synthesized nanotubes was multiwalled. We investigated electrical properties for the application of FED.

Key Words : carbon nanotube, PECVD, catalyst, FED

1. 서론

1991년 NEC의 Iijima 박사에 의해 발견된 탄소 나노튜브(Carbon nanotubes : CNTs)는 독특한 전기적, 기계적 성질들 때문에 스위칭소자와 FED의 전계방출 소자로의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.[1-3]

탄소나노튜브를 합성하는 대표적인 방법에는 Arc-discharge법[4], Laser vaporization법[5], CVD (Chemical Vapor Deposition)법 등이 있으며 특히 대량 생산이 가능하고 생산비도 저렴한 CVD 공정들이 현재 많이 이용되고 있다. 대표적인 탄소나노튜

브 합성에 사용되는 대표적인 CVD공정은 Thermal CVD[7], PE-HF-CVD[8], PECVD[3], ECRCVD[9], MPECVD[6]등이 제시되고 있다.

최근의 연구 방향은 기판에 Ni, Fe, Co등의 촉매 금속을 촉매로 사용하여 탄소나노튜브를 합성하는 방향으로 주된 연구가 이루어지고 있다.[10-13] 탄소나노튜브 주된 성장기구는 아직 정확히 알려져 있지 않고 있지만 탄소 함유가스가 촉매 입자 위에서 열분해 될 시 촉매의 작용으로 튜브 형태가 성장되고 직경은 촉매 입자의 크기에 따라 좌우되며 또한 사용되는 촉매에 따라 particle의 직경을 대략 수십 nm정도, 형태는 구형이 가장 좋다고 알려져 있다.[7,14]

탄소나노튜브는 특이한 구조로 인해 field emission display emitter, 반도체 디바이스,

충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 충북대학교,
Fax : 043-274-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

electrochemical capacitor 그리고 수소저장 재료 등 다양한 응용분야에 대해서 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브 성장에 관한 기구연구 차원에서 촉매로 사용된 Ni 박막 두께와 NH₃ plasma etching 조건에 따른 탄소나노튜브 성장 특성을 체계적으로 조사하고 FED에 emitter tip으로의 사용 가능성을 알아보기 위해 전계 방출 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100)기판위에 SiO₂층이 1 μ m 증착된 기판을 사용하였다. 촉매 금속으로는 Ni를 사용하였으며 전자빔 evaporator를 이용하여 15~30nm 증착하였다. 증착 진공도는 10⁻⁶torr 이었으며 기판 온도는 100 $^{\circ}$ C, 증착률은 0.2~0.3 \AA /sec 조건으로 실시하였다. 이후 준비된 기판위에 플라즈마 화학 기상 증착법을 이용하여 600 $^{\circ}$ C에서 탄소나노튜브를 성장 시켰다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 플라즈마 화학 기상 증착 장비를 도식적으로 나타낸 그림이다.

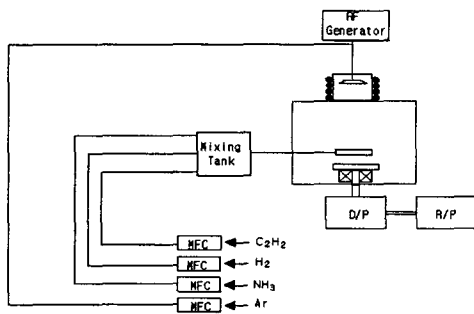


Fig. 1. Schematic diagram of PECVD.

우선 Ni이 증착된 실리콘 기판을 공정온도(600 $^{\circ}$ C)까지 가열하고 이후 NH₃를 100sccm으로 주입하여 플라즈마 에칭을 4~10분간 실시해 주었다. 플라즈마 에칭 후 NH₃와 C₂H₂를 각각 200, 40sccm 주입하고 CNTs를 20분간 성장시켰다. 가스 유량은 mass flow controller에 의해 조절하였으며 공정압력은 0.4 torr였다. 플라즈마 파워는 플라즈마 에칭 시 100W, CNTs 성장 시는 200W를 유지하였으며 자세한 증착 조건은 Table. 1에 나타내었다. Ni 기판의 표면 상태를 확인하고 탄소나노튜브 성장을 확인하기 위해서 FE-SEM(LEO 1530FE)을 사용하였으며, TEM(JEOL JEM2000EX)을 통해 탄소나노튜브의 결

Table 1. typical deposition conditions.

parameter	condition
Ni thin film thickness	15, 20, 25, 30nm
plasma etching time	0~6분
etching power	100W
RF power	200W
mixing(C ₂ H ₂ : NH ₃) ratio	50:200, 100:200, 150:200, 200:200
base pressure	2.0 \times 10 ⁻⁵ torr
temperature	600 $^{\circ}$ C

정성과 탄소나노튜브의 형태를 확인 할 수 있었다. 그리고 FT-Raman spectroscopy(BRUKER FRA106S)로 탄소나노튜브의 결합특성과 불순물 함유 정도를 확인하였다. F-E특성평가는 Keithely 248 과 Multimeter 2000로 구성된 시스템에서 측정하였다. F-E측정은 두께 200 μ m의 spacer를 사용하여 5~6 \times 10⁻⁶torr의 진공 챔버내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2는 기판 온도 600 $^{\circ}$ C에서 15nm Ni 촉매 기판에 암모니아 플라즈마 에칭을 2분 4분 실시한 기판의 표면 사진과 이 기판을 이용해 암모니아(200sccm)과 아세틸렌(50sccm)을 통해 탄소 나노튜브를 합성한 SEM 사진을 보여준다. 이 그림에서 알 수 있듯이 에칭의 영향으로 Ni 박막이 particle화 되었으며 etching 시간이 길어질수록 Ni particle이 균일해졌다. Fig.2의 (a)는 2분동안 plasma etching을 실시한 Ni 촉매층 사진으로 etching 시간이 짧아 Ni이 particle 형태까지 etching되지 않았다. (b)의 사진은 (a)시편으로 합성시킨 탄소나노튜브를 보여준다. 이 탄소나노튜브는 직경이 60~150nm 정도 되었다. (c)의 사진은 4분간 plasma etching을 실시한 사진이다. 이 시편은 (a)의 경우보다 Ni이 더 균일한 particle이 형성되었다. (c) 시편에 합성된 나노튜브는 (d)에 나타내는데 (b)의 경우보다 나노튜브의 직경이 40~100nm 정도로 작아졌다. (b) 시편의 경우 (d)의 시편보다 탄소나노튜브의 수율이 떨어지는데 이는 Ni의 불균일한 etching의 결과로 생각된다. 그리고 생성된 탄소나노튜브 형상을 볼 때는 이 particle의 크기와 비례하여 carbon nanotube가 합성됨을 알 수 있다.

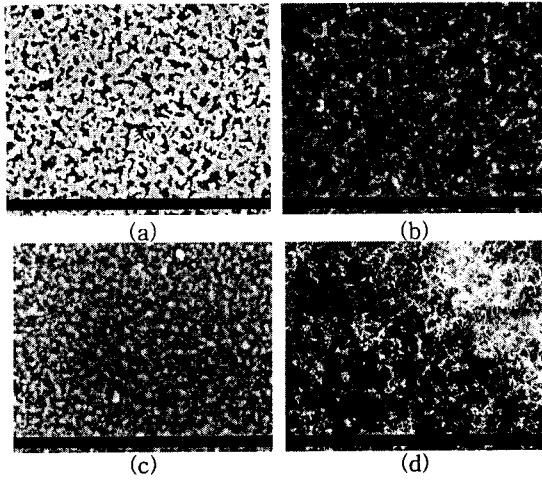


Fig. 2. SEM images of carbon nanotubes at difference plasma etching times.

(a) 15nm Ni layer etched NH₃ plasma for 2min, (b) carbon nanotube grown on substrate(a), (c) Ni layer etched by NH₃ plasma for 4min, (d) Carbon nanotube grown on substrate(c)

Ni 촉매층의 두께를 15nm에서 30nm로 증가시켰던 시편의 경우에는 Ni 촉매층이 두꺼워짐에 따라 생성된 Ni particle의 size가 커지면서 생성된 탄소나노튜브의 직경이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 탄소나노튜브의 TEM 분석 결과이다. TEM 사진상으로 볼 때 Multi-wall 탄소나노튜브 형태로 되어 있었으며, 튜브 끝부분에 촉매 금속이 팁으로써 존재함을 확인 할 수 있었다. 또한 탄소나노튜브 외에도 내부가 막혀있는 탄소 로드 형태가 공존하고 있음을 알 수 있었다. TEM 분석 결과 탄소나노튜브의 직경은 50~60nm 정도였으며 내부는 15nm 정도의 빈공간이 있는 것이 관찰되었다.

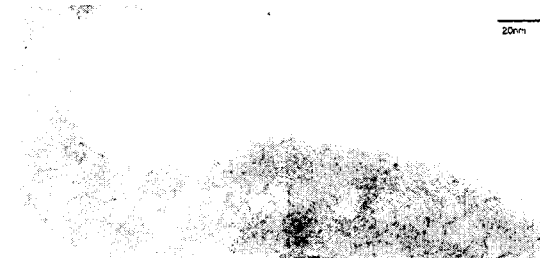


Fig. 3. TEM images of carbon nanotube.

본 실험에서는 탄소 나노튜브의 결합특성과 불순물

함유 정도를 알아보기 위해 합성된 탄소나노튜브를 FT-Raman spectroscopy를 통하여 특성을 조사하였다. Fig. 4의 결과 1595cm⁻¹ 부근에서 전형적인 결정화된 흑연의 피크(sp²결합)가 나타나고, 1290cm⁻¹ 부근에서 비정질 탄소의 피크도 관찰되었다. 1290cm⁻¹의 피크는 저온성장에 따른 불순물의 생성 결과인 것으로 생각된다.

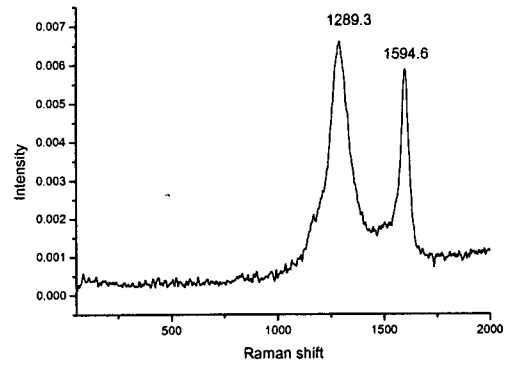


Fig. 4. FT-Raman spectra.

Fig.5는 F-E특성 평가를 실시한 I-V 커브를 나타낸다. 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 turn-on field가 약 5 V/μm이고 그 대역의 전류밀도는 1×10⁻⁶A/cm² 정도로 평가되었다.

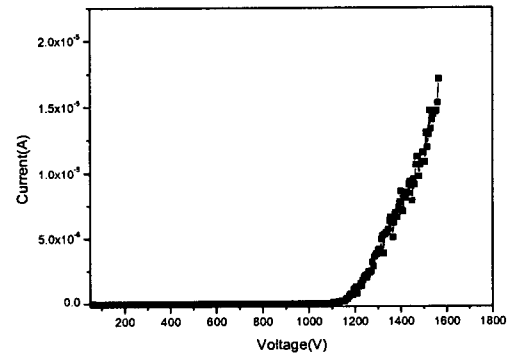


Fig. 5. I-V curve of grown carbon nanotube(spacer : 200μm).

현재까지의 실험 결과를 보면 본 공정에서 제시된 조건에 의해서 탄소나노튜브의 수직 성장은 아직 이루어지지 않았으며, 비정질 탄소, 탄소 로드등의 불순물이 상당부분 존재하는 것으로 나타났다. 향후에

는 탄소나노튜브의 수직 성장을 집중적으로 연구하며 온도에 따른 영향, 플라즈마 파워에 따른 영향 등과 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성도 병행하여 조사할 예정이다.

4. 결 론

Ni 촉매층의 etching 시간이 증가할수록 Ni particle의 크기가 작아지면서 생성된 탄소나노튜브의 직경이 작아지고 수율이 증가하였다. Ni 촉매층의 두께를 15nm에서 30nm로 증가시켰던 시편의 경우에는 Ni 탄소나노튜브의 직경이 증가했다. TEM 분석 결과 합성된 탄소나노튜브에는 탄소 로드와 탄소나노튜브가 공존하고 있었으며 합성된 나노튜브는 Multi-wall이었으며, Ni tip이 존재하였다. Raman 분석결과 결정화된 흑연 피크(1595cm^{-1})가 존재했으며 비정질 탄소 피크도 존재하였다. 탄소나노튜브의 전계 방출 특성은 turn-on field가 약 $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 이고 그 대역의 전류밀도는 $1 \times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ 정도로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술 진흥 재단의 '99 선도 연구 과제(99-E00523)의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1]. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
- [2] Sishen Xie, Wenzhi Li, Zhengwei Pan, Baohe Chang, Lianfeng Sun, Journal of Physical and Chemistry of Solids 61 (2000) 1153-1159.
- [3] Suk Jae Chung, Sung Hoon Lim, Choong Hun Lee, Jin Jang, Diamona and Related Materials 10 (2001) 248-253.
- [4]. Tatikawa H, Yatsuki M, Sakakibara T and Itoh S, Journal of Physics D-Applied Physics V.33 N.7 (2000) 826-830
- [5] Puretzky AA, Geohegan DB, Fan X and Pennycook SJ, Applied Physics Letters , V.76 N.2 , 182-184 , 2000
- [6] Zhang Q, Yoon SF, Ahn J, Gan B, Rusli, Yu MB, Cheah LK and Shi X, International Journal of Modern Physics B , V.14 N.2-3 , 289-294 , 2000
- [7] Minjae Jung, Kwang young Eun, Jae-kap Lee, Young-Joon Baik, Kwang-Ryeol Lee, Jong Wan Park, Diamond and Related Materials, 10

(2001) 1235-1240.

- [8] Huang ZP, Wu JW, Ren ZF, Wang JH, Siegal MP and Provencio PN, Applied Physics Letters , V.73 N.26 , 3845-3847 , 1998
- [9] Quing Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli, M.-B. Yu, Journal of Physics and chemistry of Solids 61 (2000) 1179-1183
- [10] Masako Yudasaka, Rie Kikuchi, Yoshimasa Ohki, and Susumu Yoshimura, Appl. Phys. lett. Vol.70 No.14, 1817-1818, 1997
- [11] Yih-Ming Shyu, Franklin Chau-Nan Hong, Diamond and Related Materials 10(2001) 1241-1245
- [12] Aimin Zhang, Cun Li, Shulin Bao, Qunhua Xu, Microporous and Mesoporous Materials 29(1999) 383-388
- [13] Minfang Zhang, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, Chemical Physics Letters 336 (2001) 196-200
- [14] Young Chul Choi, Young Min Shin, Young Hee Lee, Byung Soo Lee, Gyeong-Su Park, Won Bong Choi, Nes Sung Lee and Jong Min Kim, Applied physics letters Volume 76 number 17 (2000) 2367-2369