

## ICPHFCVD법에 의한 탄소나노튜브의 성장 및 I-V 특성에 관한 연구

### (A Study on the Growth of Carbon Nanotube by ICPHFCVD and their I-V Properties)

김광식, 류호진, 장건익\*, 장호정\*\*

한국화학연구원 화학소재연구부, \*충북대학교 재료공학과, \*\*단국대학교 전자컴퓨터학부

#### Abstract

본 연구에서는 탄소나노튜브를 직류 바이어스가 인가된 유도결합형 플라즈마 열선 화학기상증착 장치를 이용하여 580°C 이하의 저온에서 유리기판의 변형 없이 수직 배향 시켰다. 탄소나노튜브의 성장을 위해 강화유리기판 위에 전도층으로 Cr을 증착하였고, 그 위에 촉매층으로 Ni을 순차적으로 RF magnetron sputtering 장치를 이용하여 증착 시켰다. 성장 시 탄소나노튜브의 저온에서의 좋은 특성을 위해 높은 온도에서의 열분해를 목적으로 텅스텐 필라멘트를 이용하였으며, 수직 배향 시키기 위해서 직류 바이어스를 이용하였다. 성장된 탄소나노튜브는 수직적으로 잘 배향 되었으며, 저온에서 좋은 특성을 보였다. 탄소나노튜브의 특성화에는 SEM, TEM을 관찰하였으며, Raman spectroscopy를 이용하여 흑연화도를 측정하였고, 전계방출 특성은 전류 전압 특성 곡선과 Fowler-Nordheim plots를 이용하였다.

#### 1. Introduction

최근 탄소나노튜브는 다양한 산업에의 적용에 많은 관심이 모여지고 있다. 그 중에서도 탄소나노튜브는 독특한 구조적 특성을 가지고 있어 물리적, 화학적으로 다양하고 우수한 성질을 가짐으로 그 다방면의 응용에 기대가 되고 있다. 탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC의 Iijima 박사에 의해 처음으로 보고되어진 이후로[1], 현재까지 다양한 특성과 응용에서 많은 연구가 보고되어지고 있다. 그 중에서 산업에의 응용에서 탄소나노튜브는 field emission display(FED) emitter, 반도체 디바이스, 전기 화학적 축전기 그리고 수소저장 재료 등이 있다. 그 중에서도 FED의 emitter로써 탄소나노튜브를 적용키 위해 경제적이고, 집적도를 높이기 위해 600°C 이하의 저온에서 유리기판의 변형을 수반하지 않고 직접 성장시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 현재 사용되고 있는 Mo-tip이나 Si-tip의 안정성에 문제가 있어, 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용해 낮은 전압에서도 높은 전류를 방출 시킬 수 있고, 그 안정성이 뛰어나 field emission array(FEA) 소자로써 각광을 받고 있다[2]. 탄소나노튜브의 성장시키는 방법으로는 arc-discharge, laser vaporization, thermal chemical vapor deposition(TCVD)등의 다양한 방법이 소개되어지고 있고, 특히 1997년

미국의 버클리 대학의 Ren 교수에 의해 플라즈마를 이용한 플라즈마 열선 화학기상증착법 (PEHFCVD)이 소개되었다[3].

본 연구에서는 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용시키기 위해 RF(Radio Frequency)를 이용하였다. 장치는 고밀도 플라즈마 화학기상증착법인 Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용한 ICPCVD를 이용하였으며, 저온에서 높은 전계방출 특성을 나타내기 위해서 열분해 장치인 W-필라멘트를 이용하고, 수직성장을 위해 직류 바이어스를 인가하여준 ICPHFVCVD(Inductively Coupled Plasma Hot Filament CVD)장치를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 직류바이어스가 인가된 ICPHFVCVD 장치는 유도결합형 플라즈마를 인가시키기 위해 챔버 상부에 큰 전기장을 인가할 수 있는 Pt가 코팅된 Cu 코일을 유전체 튜브 외부에 4회 감아 사용하여, 내부의 자기장이 수직적으로 생성된 고밀도 플라즈마를 생성시킬 수 있어 self-bias 효과를 줄 수 있는 장점이 있다. RF generator의 power는 600 W까지 인가할 수 있는 것이 특징이다. 기판은 4 inch까지 증착이 가능하며, 촉매가스와 원료가스를 분리 주입시킬 수 있고, 성장부에서의 반응 가스의 밀도를 최대화시킬 수 있다. 또한 장치 상태로 탄소나노튜브 성장부에서의 샘플과 플라즈마와의 거리 조절이 가능하며, 탄소나노튜브의 고품질화와 더 수직 성장시키는데 있어 효과적이다.

## 2. Experimental Procedure

본 연구에서는 탄소나노튜브를 수직 성장시키기 위해서 강화 유리기판(Saint-Gobain Co, #CS77)으로 이용하였으며, 이 기판은 620°C에서 열화가 일어나는 단점이 있다. 탄소나노튜브의 성장은 대부분 600°C 이상에서 이루어지고 있는데, 공정의 이점과 유리의 열화 문제로 인해 저온, 즉 600°C 이하에서 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 FED의 emitter로 직접 응용키 위해서 580°C에서 탄소나노튜브를 유리의 열화가 없이 수직적으로 배향시켜 합성하였다.

먼저 탄소나노튜브의 성장에 이용한 강화 유리기판은 다음의 과정을 통해서 제작하였다. 기판으로 사용한 1 mm 두께에 1 inch 넓이의 강화유리는 먼저  $H_2SO_4 : H_2O_2 = 1 : 1$ 의 혼합 용액에 충분한 시간 동안 담그어 상온에 방치한 후 D. I-water로 세척하고, 다시 HF로 세척하였다. 탄소나노튜브는 전처리 한 유리 기판 위에 RF magnetron sputtering으로 Ni층을 300 Å 그리고 Cr층을 200 ~ 500 Å의 두께로 증착시켜 기판을 제작하였다. 제작된 기판을 그림 1의 장치에 삽입하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매층의 형성은 Ni층의 에칭 처리를 통해 실시하였다. 기판을 장치에 삽입한 후에 챔버의 진공을  $10^{-6}$  torr의 초기진공 상태에서  $NH_3$  가스를 주입하여 1 ~ 3 torr에서 1 ~ 7 min 동안 실시하였다. 기판의 촉매층 형성 이후에 탄소나노튜브를 성장시키기 위해  $C_2H_2$ 와  $NH_3$ 의 혼합가스를 성장부에 동시에 흘려주어 5 ~ 10 torr에서 5 ~ 30 min 동안 성장시켰으며, 이때 텅스텐 필라멘트와 직류 바이어스의 power는 각각 7 ~ 8 A와 80 ~ 90 W였다. 그리고 RF power는 에칭과 성장 시에 동일하게 150 W로 인가하였다.

성장된 탄소나노튜브의 특성 평가를 위해 SEM(JEOL JSM-840A)과 TEM(EM 912 Omega) 관

찰을 통해 성장시킨 탄소나노튜브의 형태학적 조사를 실시하였고, Raman spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 분광학적 특성을 조사하였다. F-E(전계방출) 특성 평가는 Keithley 248과 Multimeter 2000으로 구성된 시스템에서 측정하였고, 측정 시 두께 200  $\mu\text{m}$ 의 spacer를 사용하여,  $1 \sim 5 \times 10^{-6}$  torr의 진공 챔버 내에서 실시하였다.

### 3. Results and Discussion

Figure. 2는 본 연구에서 사용된 직류바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 에칭한 샘플과 수직 성장시킨 샘플의 SEM 사진이다. Fig. 2(a)는 Ni(300 Å)과 Cr(200 Å)을 RF magnetron sputtering을 이용하여 증착시킨 샘플의 사진이다. 사진에서 알 수 있는 것은 증착된 Ni이 균일한 면을 이루고 있으며, 입자의 크기도 넓게 균일하게 증착된 것을 알 수 있다. 에칭된 fig. 2(b)에서는 ICP 플라즈마 150 W, 120 sccm의  $\text{NH}_3$ 가스를 이용하여 제작된 기판의 사진이고, 입도의 분포가 비교적 균일하게 0.1  $\mu\text{m}$ 정도의 평균 입도를 가지고 있다. Fig. 2(c)는 에칭된 샘플을 이용하여 직류바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 합성된 샘플의 사진이다. 합성된 사진에서 알 수 있듯이 약 120 nm 정도의 평균 직경을 가지고 있고, 성장된 길이는 약 5 ~ 7  $\mu\text{m}$ 정도인 것을 확인하였다. 또한 인가된 80 W 정도의 직류 바이어스의 영향에 의해 튜브 하나 하나가 독립적으로 수직하게 잘 배향된 것을 알 수 있다.

Figure. 3은 본 장치의 특성 중에 하나인 직류 바이어스를 인가함에 따른 탄소나노튜브의 수직 성장률을 알아보기 위해 측정된 SEM 사진이다. Fig. 3의 (a), (b), (c)는 fig. 2의 에칭과 성장 공정 조건과 같으며, 각각의 figure는 3 min 동안 에칭 한 후에 10 min 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 성장된 사진이다. C) 각각의 공정 진행 시 직류 바이어스의 power를 fig. 3(a)는 60 W이하로, fig. 3(b)는 80~90 W 그리고 fig. 3(c)는 100 W이상으로 bias를 인가하여 주었다. Figure에서 (a)와 (c)는 성장된 탄소나노튜브의 수직 성장률이 현격히 저하되었으며, 약 80~90 W로 직류 바이어스를 인가하였을 때가 탄소나노튜브가 수직 성장 할 수 있는 최적의 요건이라 고려되어진다. 본 연구에서 인가하여 직류 바이어스는 그 크기에 따라서 상부의 ICP 플라즈마의 위치를 샘플과 거리 조절이 가능하게 하여 준다.

Figure 4는 직류 바이어스가 인가된 ICPHFCVD로 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 관찰 사진이다. 이 시료는 내부가 비어 있는 튜브로 다층으로 구성되어 있으며 튜브의 외경은 약 50 nm 이고, 내경은 약 25 nm라는 것을 알 수 있다. tip의 반경은 20 nm 정도로 확인되었다. 그리고 그림에서 성장된 튜브의 끝에 금속 촉매로 보이는 Ni-tip이 관찰되어지고 있으며, tip의 형태가 거의 마름모 형태를 이루고 있는 것으로 확인이 되었다.[4, 5]

Figure. 5은 본 연구를 통하여 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 결과와 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 나타내었다. Fig. 5(a)는 본 장치를 통하여 수직 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 결과이다. 이 분석 결과는 삼중 라만 분광기로써 광원을 아르곤-이온 레이저(514 nm, 488 nm)를 이용하여 측정한 탄소나노튜브의 분광학적 특성을 나타낸 것이다. 각 시스템의 결과로 보면 두 스펙트럼 모두  $1530 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ (G band)의 영역에서는 탄소나노튜브에

해당하는 강한 피크가 나타나고,  $1320 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  (D band)의 영역에서는 탄소나노튜브 이외의 탄소질 불순물들에 해당하는 구조적 결함이 있는 피크가 나타나게 된다[6, 7]. 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 흑연화도가 우수하게 나타났으며, 이것은 일반적인 ICPCVD를 이용하여 성장된 탄소나노튜브 보다 우수하게 나타났다[8]. 본 연구를 수행하기 위해서 장치에 텅스텐 필라멘트를 장착하여 원료가스인  $\text{C}_2\text{H}_2$ 를 열분해 함으로 탄소나노튜브를 더 높은 온도에서 합성을 할 수 있는 기능을 수행한 것으로 고려되어진다. 비교적 불순물을 적게 포함하고 있기 때문에 D band의 피크가 약하게 나타나게 된 것으로 고려되어진다. 성장된 탄소나노튜브는 Raman spectroscopy 결과로 볼 때 D band의 피크가 G band의 피크보다 상당히 작은 피크로 나타난 것으로, 불순물이 적고 구조적 결함이 적은 탄소나노튜브인 것을 알 수 있었다.

Figure. 5(b)와 (c)는 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 측정한 전류-전압 곡선과 Fowler-Nordheim plot을 조사한 것이다. 탄소나노튜브의 전계방출의 특성을 조사하기 위해  $200 \mu\text{m}$  spacer를 이용하여 측정을 하였다. 측정된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 구동 전압과 구동 시의 전류밀도 그리고 임계 전류밀도 등으로 나타내었다. 그리고 각각 합성된 탄소나노튜브의 구동 전압은 약  $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 으로 측정이 되었고, 그 대역의 전류밀도는  $3.7 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$  정도로 평가되었다. 임계 전압-전류 밀도는  $7.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서  $6.8 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 평가되었다.

그리고 전계방출 특성 평가로 저항이 있는 재료들이 가지고 있는 ohmic 효과에 대한 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 저항이 있는 물질들에서 갖는 ohmic 저항성에 반대하는 ohmic 거동을 하고 있으며,[9] Fowler-Nordheim의 전계방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그 그래프의 곡선의 형태는 직선의 형태를 나타나게 되는데,[10] 이 결과로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 직선에서 약간 벗어난 형태로 나타난 것을 알 수 있다. 따라서 성장된 탄소나노튜브는 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 전계방출에 적합한 재료라 고려되고, DC bias가 인가된 ICPHFCVD에서의 탄소나노튜브가 그 구조나 성장된 형태, 그리고 전계방출 특성으로 보아 전계방출 소자의 emitter용 소재로의 적용이 더 기대된다.

#### 4. Conclusin

본 연구에서는 DC bias가 인가된 ICPHFCVD로서 탄소나노튜브를  $580^\circ\text{C}$ 에서 수직적으로 잘 배향 시켰다. 탄소나노튜브의 성장은 본 시스템의 공정조건 및 기관의 전처리 조건에 영향을 받고 DC bias를  $80 \sim 90 \text{ W}$  정도로 인가했을 때와, 그리고  $5 \text{ torr}$ 의 진공도에서 성장을 시키는 것이 탄소나노튜브가 수직적으로 잘 배향되는데 가장 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 본 시스템에서 성장된 탄소나노튜브는 가운데가 비어있는 hollow 구조를 이루고 있으며, 다층을 이루고 있는 것으로 확인되었고, 촉매 금속의 Ni-tip이 존재하는 것이 확인되었다. 성장된 탄소나노튜브는 구조적 결함의 밀도가 적고 결합력이 강하게 나타나 결정 결합력이 우수한 것으로 고려되어지고 비교적 불순물이 더 적은 고품질의 탄소나노튜브라는 것을 알 수 있었다. 그에 따른 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 전계방출에 적합한 재료라 고려되어진다.

## 5. Reference

- [1] S. Iijima, Nature, 354, p.56, 1991.
- [2] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stokli, W. A. Heer, L. Forro, and A. Chatelain, Appl. Phys. Lett., 73, p.918, 1998.
- [3] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, Science, 282, p.1105, 1998.
- [4] Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli and M. B. Yu, J. Phys. Chem. Solids., p.1179, 2000.
- [5] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stokli, W. A. Heer, L. Forro, and A. Chatelain, Appl. Phys. Lett., 73, p.918, 1998.
- [6] L. Alvarez, T. Guillard, J. L. Sauvajol, G. Flamant and D. Laplaze, Appl. Phys. Lett A: Materials Science and Processing., Vol 70, Issue 2, p.169, 2000.
- [7] M. Lamy De La Chapelle, C. Stephan, T. P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, L. Alvarez, D. Laplaze, E. Munoz, A. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, G. F. De La Fuente, T. Guillard and G. Flamant, Synthetic Metals, 103, (1-3), p.2510, 1999.
- [8] 김광식, 류호진, 장건익, “유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구”, 한국전기전자재료학회, 14(10), p.850, 2001.
- [9]. R. Schetesser, R. Cllazo, C. Bower, O. Zhou and Z. Sitar, “ Diam. Relat Mater. 9, p.1201, 2000.
- [10] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S. Jin, , Appl. Phys. Lett. 75(6), p.873, 1999.

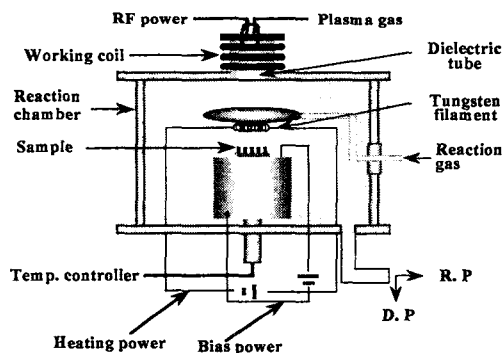


Figure. 1. Schematic diagram of d. c. bias-assisted ICPHFCVD used to grow vertically aligned CNTs.

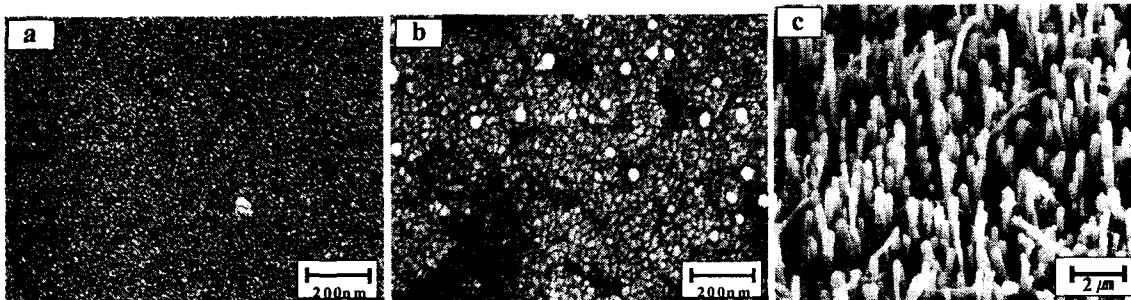


Figure. 2. SEM images of Ni deposited on glass. (a) Ni layer of 300 Å thickness was deposited by RF magnetron sputtering, (b) Ni layer was etched for 2 min at 580°C. RF power and NH<sub>3</sub> flow rate was 150W and 120 sccm, respectively. (Ni/Cr = 300/200 Å), (C) CNT was grown for 15 min. This time, hot-filament, DC bias and RF power during the growing CNTs was 7 A, 80~90 W.

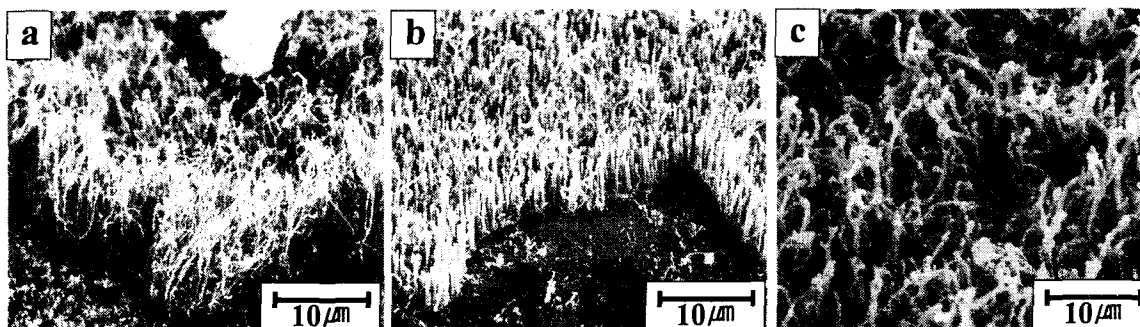


Figure. 3. SEM images of CNTs dependent on applied d. c. bias power: a) 60 W, b) 80~90 W, upper 100 W.

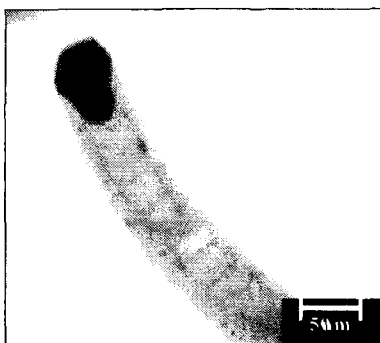


Figure. 4. TEM image of the bamboo-shaped CNTs grown at 580°C by d. c. bias-assisted ICPHFCVD.

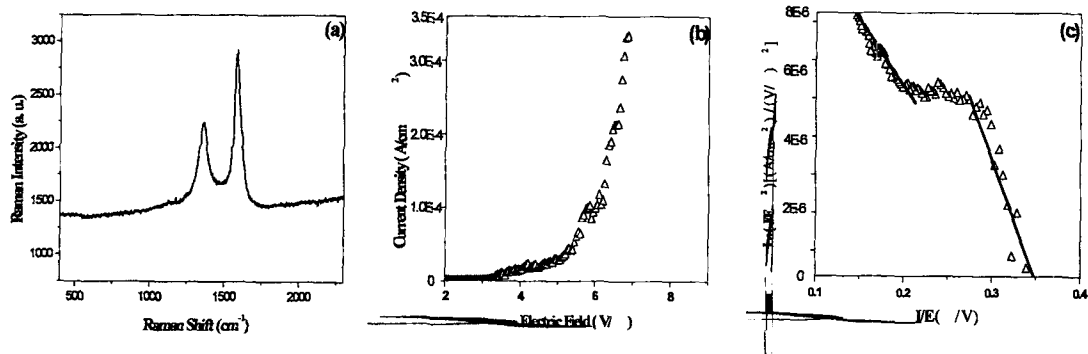


Figure. 5. The Raman spectrum and field emission properties of grown CNTs at d. c. bias-assisted ICPHFCVD: (a) Raman spectrum, (b) Current-Voltage curve of Field-Emission properties, (c) Fowler-Nordheim Plot.