

마이크로웨이브 화학기상합성법을 이용한 압력에 따른 탄소나노튜브의 성장 효과

이재형*, 최성현*, 최원석**, 김정태**, 홍병유*

군산대학교 전자정보공학부*, 성균관대학교 정보통신공학부**

Effects of working pressure on growth of carbon nanotubes by a microwave plasma chemical vapor deposition method

Jae-Hyeoung Lee*, Sung-Hun Choi*, Won Seok Choi**, Jungtae Kim**, Byungyou Hong**
Kunsan National University*, Sungkyunkwan University**

Abstract - 마이크로웨이브 화학기상 증착방식으로 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 가스로는 수소(H₂)와 메탄(CH₄) 가스를 사용했으며, 실리콘 기판에 마그네트론 스퍼터링 방식으로 10 nm 두께의 Ni층과 adhesion 층으로 사용되는 20 nm 두께의 Ti 층을 증착하였다. 본 논문에서는 탄소나노튜브를 성장시킬 때의 압력에 따른 성장 특성을 알아보았다. 작업 진공도에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성은 FESEM image와 TEM image 을 이용하여 관찰하였으며 Raman spectrometer 분석을 통하여 성장된 탄소나노튜브의 구조적 특성을 알아보았다.

600°C로 유지하였다. 수소 플라즈마 전처리 시간은 3분 동안 지속하였다. 이후 메탄과 수소를 동시에 반응기 안으로 흘려보냈고, 800 W의 마이크로웨이브 플라즈마 전력으로 탄소나노튜브를 합성하였다. 자세한 탄소나노튜브의 성장조건은 표 1에 정리하였다.

합성된 CNT의 표면형태와 미세구조를 관찰하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) (JEOL, JSM 6700F)과 High Resolution Transmittance Electron Microscope (HRTEM) (JEOL, 300 kV)을 사용하였다. 탄소나노튜브의 구조적 분석을 위하여 Raman spectrometer (JASCO, MRS 3000)를 사용하였다.

1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT)는 1991년 S. Iijima 박사에 의해서 발견되었다[1]. 탄소나노튜브는 aspect ratio의 장점을 이용한 높은 효율의 전계 방출 특성, 직경과 성장 각도에 따라 도체와 반도체의 전기적 특성을 보이며, 탄소 사이의 강한 결합에 의한 강한 기계적 특성, 높은 열전도도와 전기전도도 등을 지닌 나노미터 크기의 물질이다. 이러한 우수한 특성들을 이용하여 전계 방출 소자, 디스플레이, 에너지 저장 소자, 나노 크기의 전자 소자 등으로 다양한 분야에서 응용되고 있다[2-7].

탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 아크방전법과 화학기상합성법 레이저 증착법등 여러 가지 방법이 있다. 이 가운데 화학기상합성법은 높은 플라즈마 이온에너지로 높은 플라즈마 밀도를 가지기에 탄소나노튜브의 저온 성장이 가능하다는 장점을 지닌 합성법이다[8-10]. 또한 합성가스의 조절을 통하여 탄소나노튜브의 일관된 성장 패턴을 유지하면서 구조적 조절이 용이하다는 장점을 가졌다.

본 연구에서는 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상 증착방식으로 저온에서 탄소나노튜브를 합성시의 압력에 따른 성장특성을 확인 하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

탄소나노튜브를 합성하는데 사용한 마이크로웨이브 화학기상 증착장비 (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition; μ W PECVD)의 개략도는 그림 1과 같다. 탄소나노튜브를 합성하기 위하여 Ni 촉매 층이 사용되었다. Ti 층은 실리콘기판과 Ni 촉매 층의 adhesion 층으로 사용되어졌다. 모든 금속 층은 마그네트론 스퍼터링 방식으로 증착되어졌다. 이때 Ti층과 Ni 층의 두께는 각각 20 nm과 10 nm 이다. 먼저 기판은 수소 플라즈마 전처리를 통하여 플라즈마의 안정화를 취하고 Ni 촉매 층을 에칭 하여 탄소나노튜브가 성장 가능한 크기의 도메인으로 촉매 층을 처리하였다. CNT 합성과 전처리시 기판은

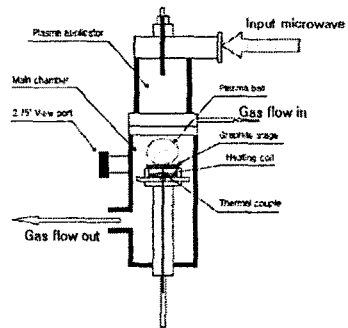


그림 1. Microwave PECVD 장비 개략도

표 1. 실험 조건

Substrate	Si/Ti (10 nm)/Ni (10 nm)
Gas sources	Pre-treatment: H ₂ : 80 sccm
	Deposition: H ₂ : 80 sccm, CH ₄ : 10 sccm
Working pressure	Pre-treatment: 16 Torr
	Deposition: 8~24 Torr
Microwave power	Pre-treatment: 600, 700, 800 W
	Deposition: 800 W
Temperature	Pre-treatment: 600°C
	Deposition: 600°C
Time	Pre-treatment: 3 minutes
	Deposition: 3 minutes

2.2 결과 및 토의..

그림 2는 수소 플라즈마 전처리 마이크로웨이브(μW) 전력에 따른 촉매 층의 평면 SEM 이미지를 보여주고 있다. 전처리 전력이 커질수록 Ni 촉매 층의 평균 grain 크기는 커지고 밀도는 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 그림 3에 정리하였다.

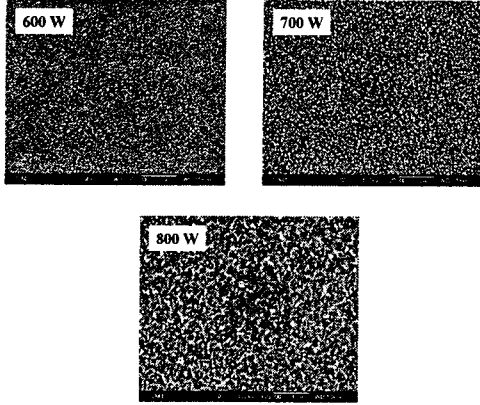


그림 2 전처리후 표면 SEM 이미지.

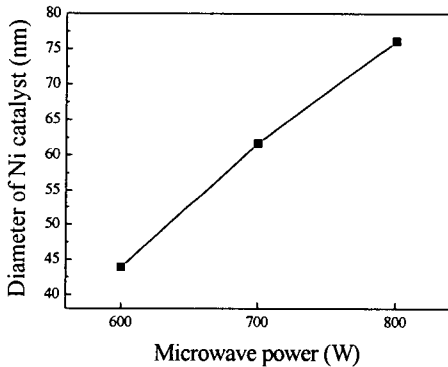


그림 3 전처리 전력에 따른 촉매 층의 크기변화.

그림 4는 다른 압력 상에서 성장된 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다. 이때 사용되어진 수소플라즈마 전처리 조건의 파워는 800 W 이다. 성장 압력에 높아질수록 탄소나노튜브의 직경이 커지는 것을 알 수 있었다. 합성압력이 8 Torr에서는 튜브의 성장되기 힘든 것으로 보인다. 12 Torr와 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브의 직경은 각각 40 ± 8 nm 과 60 ± 12 nm 이다. 이러한 이유는 높은 압력 상에서 튜브를 성장시킬 수 있는 탄소 원자의 더 많은 상태로 보인다. 성장 시 압력이 높을수록 반응 집중도가 높아지는 것으로 보인다. 그러나 20 Torr 이상 높아지면 수소의 부분적인 압력이 높아짐에 따라서 이러한 효과가 나타나지 않는 것을 볼 수 있다 [12]. 12 Torr 와 16 Torr 성장된 탄소나노튜브 이미지에서 많은 탄소나노튜브들이 하나의 촉매 입자에서 성장되었는데 이것은 마치 단중벽 나노튜브의 성장 방식과 비슷하며 바다의 성계와 같은 모습을 보이고 있다 [13]. 하나의 촉매금속 조각에서 방사형으로 자란 탄소나노튜브는 금속의 표면상에서 탄소원자들이 결합하여 성장되었다는 것을 보여준다. 즉 이번 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 'base of the growth' 모델이랄 것을 알 수 있다. 또한 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브의 평균길이

가 12 Torr에서보다 길어진 것을 확인 할 수 있다.

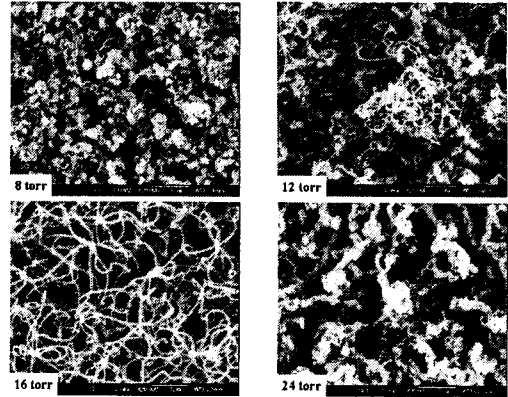


그림 4 합성 압력에 따른 CNT의 평면 SEM 이미지.

그림 5는 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브의 HRTEM 이미지와 EDS 분석을 보여준다. 이때 EDS 분석은 HRTEM 이미지의 점선 안 영역으로 한정하였다. 그림 4의 (a)에서 tip 부분의 금속과 이를 둘러싼 여러 층의 그래파이트 층을 보여준다. 그리고 그림 4의 (b)에서는 성장된 탄소나노튜브의 중간부분을 관찰 한 이미지로 구조가 다중벽구조의 탄소나노튜브임을 알 수 있다 그리고 EDS spectra 분석에서 tip 부분의 금속이 촉매 층으로 사용된 Ni 금속과 동일하다는 것을 알 수 있게 한다. 또한 중간 부분의 분석에서는 탄소만으로 이루어진 구조를 보여준다. 그래프에서 Cu 피크가 보이는데 이것은 TEM 그드로 Cu를 사용하기 때문이다.

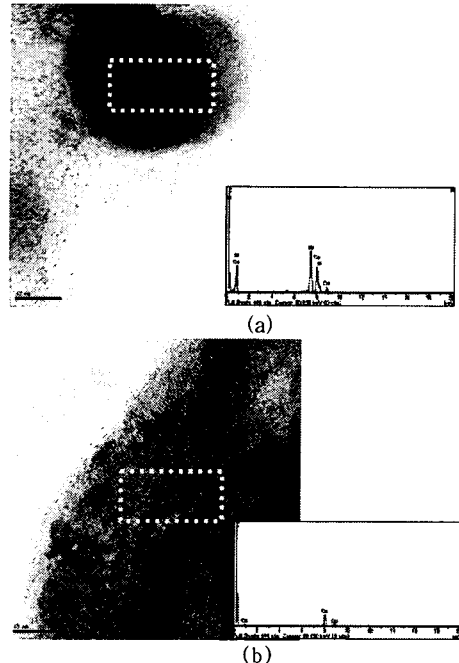


그림 5 성장된 탄소나노튜브의 HRTEM 이미지

그림 6은 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectra 분석을 보여준다. 모든 시료는 1350 과 1580 cm^{-1} 대에서 피크를 보여준다. 이 두 피크는 각각 D 밴드 피크와 G 밴

드 피크라 하며 D 밴드(1350 cm^{-1})는 탄소 결합의 무질서도를 나타내고 G 밴드(1580 cm^{-1})는 탄소의 그래파이트 결합을 나타낸다. 8 Torr에서 16 Torr 로 압력이 증가할수록 D 밴드의 강도가 약해진다. 그에 따라서 I_D/I_G 비율은 감소한다는 것을 알 수 있다. 20 Torr 이상의 압력에서 성장시킨 탄소나노튜브는 그 이하에서 성장시킨 나노튜브보다 그래파이트 형태의 결합도가 떨어지는 것을 보여준다. 또한 이러한 Raman Spectrometer 분석은 SEM 이미지와 동일한 결과를 보여준다.

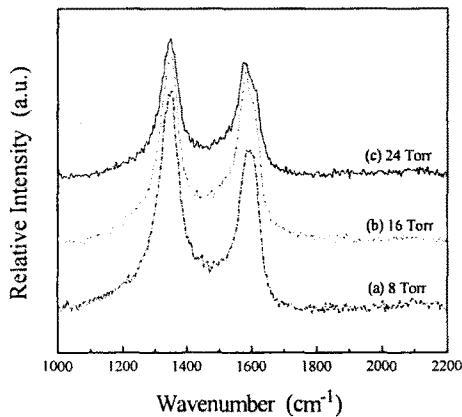


그림 6 압력별 성장된 탄소나노튜브의 Raman 분석

3. 결 론

본 논문에서 수소 플라즈마 진처리의 파워에 따른 양상과 탄소나노튜브의 성장 공정시의 압력에 따른 효과에 대해 조사 하였다. 탄소나노튜브의 성장을 위한 기판은 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용하여 10 nm 의 Ni 촉매층과 20 nm 의 Ti 완화층으로 준비하였다. 그리고 각기 다른 압력 상에서 탄소나노튜브를 성장 시켰다. 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브의 SEM 이미지에서 직경이 $60 \pm 12\text{ nm}$ 의 직경을 가지고 수 μm 의 길이로 성장된걸 관찰하였다. HRTEM 이미지와 그에 따른 EDS 분석에서 Ni tip을 감싸고 있는 다중벽을 확인하였다. Raman spectrometer 분석에서 1350 cm^{-1} 과 1580 cm^{-1} 대에 위치한 D 밴드와 G 밴드를 확인함으로써 다중벽 탄소나노튜브라는 것을 확인 할 수 있었다. I_D/I_G 비율에서는 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브가 다른 압력(8, 24 Torr)에서 성장된 탄소나노튜브보다 좋은 결합도를 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과들로 인해 탄소나노튜브의 성장시 압력이 중요한 변수임을 확인할 수 있다.

[참 고 문 헌]

[1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
 [2] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nature 384 (1996) 147.
 [3] F. Ito, K. Konuma, A. Okamoto, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8141.
 [4] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, Nature 386 (1997) 377.
 [5] P.G. Collins, A. Zettle, H. Bando, A. Thess, R.E. Smally, Science 278 (1997) 100.
 [6] G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, Nature 393 (1998) 346.
 [7] Q. Zhao, J.R. Wood, H.D. Wagner, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1748.

[8] J.M. Mao, L.F. Sun, L.X. Qian, Z.W. Pan, B.H. Chang, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie, Appl. Phys. Lett. 72 (25) (1998) 3297.
 [9] Y.C. Choi, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, I.T. Han, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim, Synth. Metals 108 (2000) 159.
 [10] Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, L. Piloni, E. Salernitano, F. Sarto, M. Alvisi, Diamond and Related Materials 13 (2004) 305
 [11] D.L. Smith, Thin-Film Deposition Principles and Practice, International edition, McGraw-Hill, Taipei, 1999, p. 508.
 [12] Th. Dikonimos Makris, L. Giorgi, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, Diamond and Related Materials 14 (2005) 815.
 [13] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L526.