

플라즈마 CVD 를 이용한 탄소나노튜브의 성장

방운영*, 장원석(한국기계연구원)

Growth of Carbon Nanotubes using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

Y. Y. Bang and W. S. Chang(KIMM)

ABSTRACT

Aligned carbon nanotubes(CNTs) array were synthesized using DC plasma-enhanced chemical vapor deposition. Silicon substrate Ni-coated of 5nm thickness were pretreated by NH_3 gas with a flow rate of 180sccm, for 10min. CNTs were grown on the pretreated substrates at 30% $C_2H_2:NH_3$ flow ratios for 10min. Carbon nanotubes with diameters from 60 to 80 nanometers and lengths about 2.7 micrometers were obtained. Vertical alignment of carbon nanotubes were observed by FE-SEM.

Key Words : Carbon nanotubes(탄소나노튜브), Plasma-enhanced chemical vapor deposition(플라즈마 CVD), Field emission display(FED), Ni catalyst(니켈촉매), Vertical growth(수직성장)

1. 서론

다양한 전기적, 기계적 물성^{1,2)}을 가지고 있는 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)는 21 세기 첨단 전자정보산업을 비롯한 많은 첨단산업분야에 폭 넓게 이용될 수 있는 나노 과학 기술 분야의 핵심 소재로 세계적인 관심이 집중되고 있다. 탄소나노튜브는 1991 년 Sumio Iijima 박사가 처음으로 전자현미경(TEM) 연구과정 중에 발견³⁾된 이후 다양한 분야에서 꾸준히 연구가 진행되고 있다.

구조에 따라 도체 또는 반도체의 전기적 특성을 지닌 탄소나노튜브는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성 및 기계적 강도 등의 우수한 물리적 성질로 인해 여러 분야에서 무한한 응용 가능성을 보여주고 있는데 금속 튜보다 효율 및 안정성이 뛰어나며 전기전도성도 높아 현재 AFM(Atomic Force Microscope)의 Nanoprobe 로 사용되고 있을 뿐만 아니라 FED(Flat emission display), 수소저장, 화학센서, 다이오드 그리고 방탄복 등으로 다양한 분야의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,6)}

기존의 탄소나노튜브의 합성은 아크 방전법(arc discharge method)이나 레이저 증착법(laser vaporization)으로 만들어졌다. 이러한 방법을 통해 고순도의 탄소나노튜브가 합성될 수 있지만 1200℃ 이상

의 고온의 필요, 부정형 탄소 등의 불순물 공존 그리고 대량생산의 한계성 등의 문제점이 지적되고 있다.⁷⁾ 최근에는 이들 방법보다 수직배향합성이 가능할 뿐만 아니라 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판합성이 가능하며 탄소나노튜브의 구조제어가 용이한 플라즈마 CVD(Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition)법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하는 연구를 많이 하고 있다. 플라즈마 CVD 법은 탄화수소의 분해를 이용하여 촉매 위에서 탄소 물질을 형성시키는 기존의 탄소 재료 합성에 이용했던 방법⁸⁾으로 최근 탄소나노튜브의 합성에 적용하고 있다. 촉매 전이금속(Ni, Co, Fe 등)에서 탄화수소의 분해로 합성되는 탄소나노튜브에 관한 연구는 지난 수년간 활발히 진행되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 DC bias 가 인가된 플라즈마 CVD 를 이용하여 촉매금속으로 Ni 층이 형성된 Si 기판 위에 탄소나노튜브를 다양한 성장 조건에서 수직으로 배향 시켰으며, 성장된 탄소나노튜브의 형상관찰은 FE-SEM 을 통해 실시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 플라즈마 CVD 장치

Figure 1은 본 실험에서 사용한 플라즈마 CVD 의

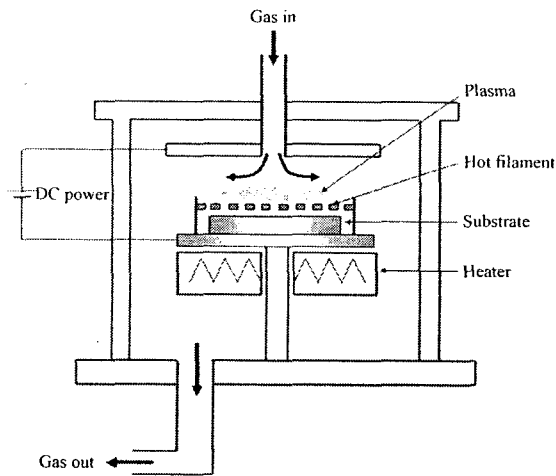


Fig. 1 Plasma-enhanced chemical vapor deposition system.

개략도이다. 탄소나노튜브를 합성시키기 위한 기판은 바이어스가 가해지는 하부전극 위에 놓이고, 반응가스는 상부전극에서 공급하는 형태를 갖는다. 열저항 히터를 하부전극 아랫부분에 설치하였고, 기판 위에는 필라멘트로 반응가스를 분해하거나 나노튜브를 합성하는데 필요한 에너지를 공급하게 하였다.

2.2 실험방법

탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 금속 촉매가 필요하다. 본 실험에서는 Ni 을 촉매 금속으로 사용하였으며, 5, 10, 20, 30 그리고 50nm 의 두께로 sputtering 된 Si 기판을 사용하였다. 탄소나노튜브 합성에 사용되는 반응가스로는 암모니아(NH_3) 가스와 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 사용하였으며, 플라즈마 형성을 위한 DC bias 는 -526V , 20mA 로 일정하게 유지하였다.

먼저 Ni 이 증착된 기판을 NH_3 가스를 이용하여 촉매금속 입자를 형성시키는 전처리를 하였다. 이때 NH_3 가스의 양은 180sccm 으로 고정시켜 실험하였고, 전처리 시간을 변화시키면서 기판 형상의 변화와 탄소나노튜브의 성장과의 관계를 관찰하였다. 이때 기판 Ni 층의 변화를 확인하기 위해 SEM(Topcon sm-350)을 이용하였다.

탄소나노튜브의 합성은 NH_3 가스와 C_2H_2 가스를 혼합가스로 사용하였고, $530\text{-}670^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 온도에 따른 합성 정도를 관찰하였다. 반응기내의 진공도는 약 2torr 로 유지하며 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ 의 비율은 30%로 일정하게 실험하였다. 탄소나노튜브 성장 시간은 1-10min 으로 변화시키면서 그 성장 정도를 비교, 관찰하였다.

탄소나노튜브의 미세구조 관찰은 FE-SEM (Sir-

ion)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전처리

Figure 2 는 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 Ni 촉매층을 NH_3 가스를 이용하여 에칭한 SEM 사진이다. 이때 Ni 층의 두께를 각각 Figure 2 에 보여지는 것처럼 (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 그리고 (e) 50nm 로 구분하여 에칭하였다. 이때 Figures 2(a)와 (b)의 에칭된 기판의 비교적 균일한 Ni 입자의 형태를 보이고 있는 반면, Ni 두께가 증가할수록 에칭된 Ni 의 입자는 크고 불규칙한 형태를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이에 따라 균일한 탄소나노튜브를 얻기 위해 본 실험에서는 Ni 촉매층이 5nm 인 기판을 선택하여 탄소나노튜브를 성장시켰다.

Figures 3(a)와 (b)는 Figure 2(a)의 에칭 조건으로 Ni 촉매층의 에칭 시간을 5min 과 10min 으로 달리 한 후에 반응가스인 C_2H_2 가스를 이용하여 5min 동안 탄소나노튜브를 성장시킨 그림이다. Fig. 3(a)의 5min 간 전처리 한 탄소나노튜브는 성장이 제대로 이루어지지 못하고 일정치 않은 형상을 하고 있는 반면 Figure 3(b)의 10min 간 전처리 한 탄소나노튜브는 $\sim 2.2\mu\text{m}$ 크기의 수직배향으로 합성된 것이 관찰되었다. 이는 촉매 금속인 Ni 층의 에칭 정도가 5min 으로는 미흡하여 Ni 층의 입자화가 완성되지 못한 채 탄소나노튜브가 성장하여 정상적인

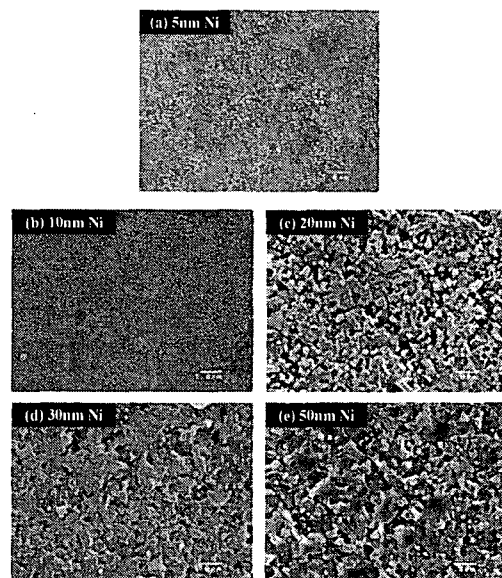


Fig. 2 SEM images of Ni films with varying thicknesses after pretreatment at 670°C in 180sccm of NH_3 for 10min.

수직배향이 이뤄지지 못하였고, 10min 동안 예칭된 기판은 Ni 층의 입자화가 이루어져 탄소나노튜브가 정상적으로 수직배향 되었다고 사료된다.

3.2 탄소나노튜브 합성

탄소나노튜브 합성에 있어서 반응 가스로 주로 C_2H_2 가스를 많이 사용한다. 이는 C_2H_2 가스가 여러 탄화가스들 중에서 열에 의한 분해에 가장 낮은 활성화 에너지를 가지고 있어 쉽게 탄소를 촉매로 공급할 수 있어 효율적인 성장을 이룰 수 있기 때문이다. 또 금속촉매로 많이 사용되는 Ni, Fe, Co 전이 금속들은 탄소에 대한 고용도가 크고, 4d 전자 궤도가 비어 있기 때문에 아세틸렌과의 흡착반응이 쉬워¹⁰⁾ 탄소나노튜브 합성에 주로 사용되고 있다.

Figure 4 는 탄소나노튜브 성장에 있어서 시간 의존성을 조사하기 위하여 5nm 의 Ni 촉매 금속층 Si 기판을 사용하여 NH_3 가스로 예칭이 충분히 일어난 수 있는 10min 동안 전처리 하고 반응가스 C_2H_2 가스를 사용하여 $620^\circ C$ 에서 각각 1min, 5min 그리고 10min 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진이다. 이 그림에서 시간이 증가할수록 탄소나노튜브의 길이가 증가한 것을 알 수 있으며, 5min 성장시킨 탄소나노튜브는 $\sim 1.2 \mu m$ 이고, 10min 성장시킨 탄소나노튜브는 길이는 $\sim 2.7 \mu m$ 이고, 직경은 $\sim 60-80nm$ 로 확인되었다. 이와 같이 성장은

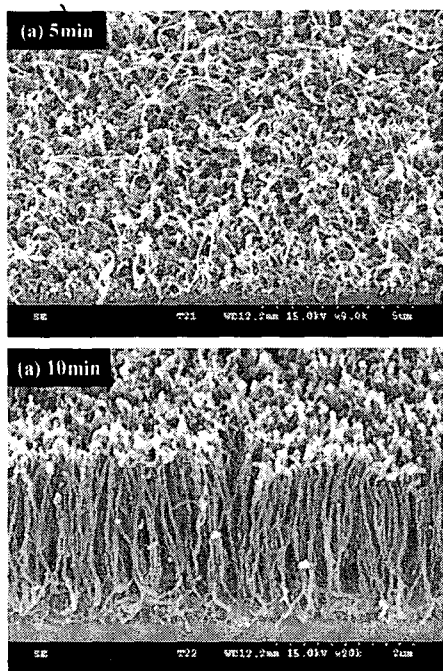


Fig. 3 SEM images of Grown CNTs for 5min after pretreatment for (a)5min and (b)10min with gas of NH_3 (180sccm) at $620^\circ C$.

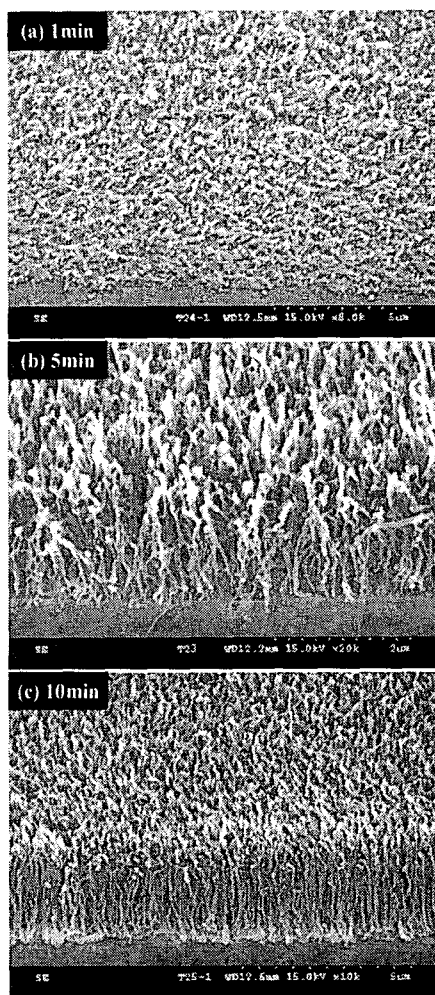


Fig. 4 SEM images of Grown CNTs for (a)1min, (b)5min and (c)10min with mixture gas of C_2H_2 (60sccm) and NH_3 (180sccm) at $620^\circ C$ by DC bias-assisted PECVD.

탄소나노튜브의 길이가 시간에 의존하고 있음을 보여준다. 하지만 더 이상의 성장 진행시에는 오히려 역효과가 발생해 더 이상 성장 되지 않는데 이는 계속되는 예칭의 효과로 인해 수직 성장이 저지되는 것으로 사료된다.

Figure 5 는 합성온도와 탄소나노튜브의 성장속도의 관계를 조사한 것이다. 10min 동안 예칭한 후에 탄소나노튜브를 $590^\circ C$ 와 $635^\circ C$ 에서 10min 동안 성장시켰다. 기존에 M. Chhowalla¹¹⁾와 H. Cui¹²⁾ 등의 발표에 따르면 플라즈마 CVD 에서 각각 $700^\circ C$ 와 $800^\circ C$ 의 온도 주변에서 성장속도가 거의 일정하게 유지되는 것을 확인 할 수 있는데, 본 실험에서는 $600^\circ C$ 주변에서 그러한 현상을 발견할 수 있었다. 하지만 더 많은 실험 결과들과 비교해 볼 필요가

있다.

4. 결론

플라즈마 CVD 공정에 의해 탄소나노튜브를 합성함에 있어서 촉매 금속(Ni)층의 두께에 따른 전처리 후의 입자화 정도, 전처리 시간이 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향 그리고 성장 시간과 합성 온도가 탄소나노튜브에 미치는 영향에 대해 관찰한 결과,

1. 촉매 금속층은 그 두께가 얇을수록 균일하고 미세한 입자화가 이루어졌다.

2. 전처리 시간이 부족할 때 탄소나노튜브의 성장은 정상적으로 이루어지지 못한다. 본 연구에서는 10min 일 때가 최적 시간이었다.

3. 탄소나노튜브는 시간에 비례하여 ~2.7 μm 까지 성장하였지만, 어느 시점 이상에서는 더 이상 성장하지 않았다.

4. 합성 온도가 탄소나노튜브에 미치는 영향은 더 많은 실험을 실시해야 할 것으로 사료된다.

향후 DC bias 가 탄소나노튜브에 미치는 영향과 수직배향에 있어서 구조적 제어에 관한 연구, 그리고 합성조건이 탄소나노튜브의 전기방출 특성에 미치는 영향에 대한 연구가 계속 뒤따라야 할 것이다.

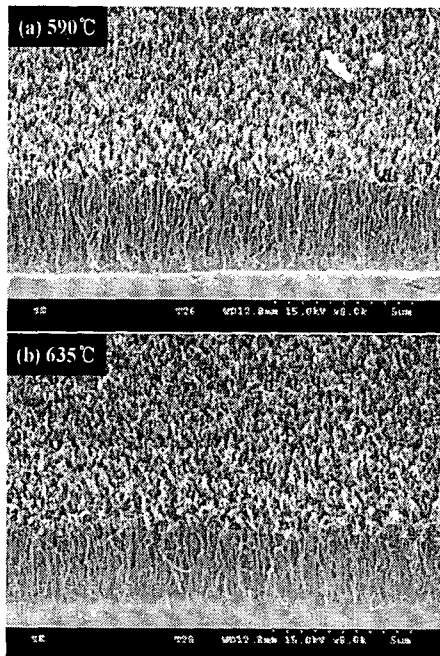


Fig. 5 SEM images of Grown CNTs for 10min with mixture gas of C_2H_2 (60sccm) and NH_3 (180sccm) at (a)590°C and (b)635°C by DC bias-assisted PECVD.

참고문헌

1. S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang and L. Sun, Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 61, No. 7, pp. 1153 - 1158, 2000.
2. M. S. Kim, W. J. Woo, H. S. Song, Y. S. Lee and J. C. Lee, Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber? J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 4, pp. 345 - 353, 2000.
3. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, Nature, Vol. 354, pp. 56-57, 1991.
4. H. K. Yu, W. K. Choi, H. Ryu and B. Lee, Preparation of Carbon Nanomaterials by Thermal CVD and their Hydrogen Storage Properties, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 10, pp. 867 - 870, 2001.
5. S. I. Lee, S. W. Howell, A. Raman, R. Reifenberger, C. V. Nguyen, M. Meyyappan, Complex Dynamics of Carbon Nanotube Probe Tips, Ultramicroscopy Vol. 103, pp. 95 - 102, 2005.
6. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, Storage of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes, Nature, Vol. 386, pp. 377 - 379, 1997.
7. Y. Zhang, H. Gu and S. Iijima, Single-wall Carbon Nanotubes Synthesized by Laser Ablation in a Nitrogen Atmosphere, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 26, pp. 3827 - 3829, 2000.
8. T. Matsui, M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki and S. Yoshimura, Structural of Nitrogen-substituted Graphite Prepared by Chemical Vapor Deposition, Mater. Sci. and Eng., Vol. B29, pp. 220 - 222, 1995.
9. A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim and K. S. Nahm, Effects of Bimetallic Catalyst Composition and Growth Parameters on the Growth Density and Diameter of Carbon Nanotubes, Kor. J. Chem. Eng., Vol. 18, No. 2, pp. 208 - 214, 2001.
10. S. G. Bae, S. J. Lee, S. J. Cho and D. Y. Lee, Growth of Carbon Nanotubes on Different Catalytic Substrates, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 3, pp. 247 - 252, 2004.
11. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Tupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, Growth process conditions of aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 10, pp. 5308 - 5317, 2001.
12. H. Cui, O. Zhou, and B. R. Stoner, Deposition of aligned bamboo-like carbon nanotubes via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 10, pp. 6072 - 6074, 2000.