

마이크로웨이브를 이용한 탄소나노튜브의 성장시 플라즈마 압력의 효과

최성헌, 이재형, 양종석\*, 박대희\*

군산대학교 전자정보공학부, 원광대학교 전기전자및정보공학부\*

Effect of process pressure on properties of carbon nanotubes prepared by MPECVD

Sung-Hun Choi, Jaehyeong Lee, Jong-Seok Yang\*, Dae-Hee Park\*  
Kunsan National Univ., Wonkwang Univ.\*

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) have recently attracted great attention because of their excellent physical properties, such as high mechanical strength, thermal stability, and electronic properties. These useful properties of carbon nanotubes make themselves good candidates for various application field, such as a transistor, battery, field emission display, nanoscale inter-connects, and so on. Gas-phase techniques offer the unique ability to synthesize well-oriented arrays of CNTs. However, it is seldom reported that the pressure influences on the growth of CNTs under low substrate temperature. In this work, the effect of the working pressure and the influence of the catalyst preparation on the properties of CNTs grown by microwave plasma chemical vapor deposition (MPECVD) were investigated.

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC의 Iijima 박사에 의해 발견된 이후로 뛰어난 기계적 강도, 전기적 성질, 물리적 성질 및 열적 안정성 때문에 21세기 나노소재로써 많은 연구가 이루어지고 있다 [1~3]. 특히 탄소나노튜브는 높은 전계방출 특성을 가지고 있어서 효과적인 전자방출원으로써의 가능성이 보이며 기존의 형광등 및 조명기구를 대신할 평면광원 소자로의 응용성이 확인되고 있다. 이러한 소자로의 응용을 위해서는 저가격과 대면적화라는 문제를 해결하여야 하며 기존의 실리콘 기판을 이용한 성장의 경우에는 어려움이 있다. 탄소나노튜브의 성장 방법에는 아크방전, 레이저 증착법, 열분해 합성법 그리고 다양한 화학기상증착법이 있으며 [4~6] 본 실험에서 사용한 방법은 마이크로파를 이용한 플라즈마 화학기상 증착법(MPECVD, Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition)이다. MPECVD의 경우 기존의 방법보다 낮은 온도에서 대면적 합성이 가능하여 유리기판을 사용한 탄소나노튜브의 성장이 가능하다.

본 논문에서는 유리기판위에 탄소나노튜브를 성장 시키며 성장 압력 따른 변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험

유리기판상의 탄소나노튜브 합성을 위하여 본 연구에서는 MPECVD 장비를 사용하였다. 공정압력은 5~25 Torr 이고 기판의 온도 범위는 0~1000 °C이며 microwave power는 2.45 GHz 대를 사용하며 최대 power 1.5 kW이다. 로터리 펌프를 사용하여 초기 진공을  $1 \times 10^{-3}$  torr 까지 설정할 수 있다. 사용한 기판은 Glass 기판을 사용하였으며 탄소나노튜브 성장을 위한 전이 금속으로는 Ni를 사용하였고 완화층으로는 TiN 을 사용하였다. 각 금속들은 sputtering 방법으로 증착하였고 Ni 두께는 60 nm 이고 TiN 의 두께는 200 nm이다. 비교를 위해서 Si 기판을 동시에 증착하여 실험하였다.

먼저 반응로 내로 기판을 넣은 다음 초기 진공을 잡아주었다. 시간은 약 60분 정도 하였으며 이때 반응로내의 압력은  $2 \times 10^{-3}$  torr 이하까지 낮추어 주었다. 이후 H<sub>2</sub> 가스를 먼저 흘려주어 반응로 내의 압력을 공정압력에 맞추어 준 다음 기판을 공정온도까지 가열하여 주었다. 이후 CH<sub>4</sub> 가스를 넣어준 후 microwave power 을 가해주어 plasma 를 발생시켰다. 이 후 성장시간은 5분을 주었으며 이때 H<sub>2</sub> 와 CH<sub>4</sub> 가스비는 8:1을 유지하였다.

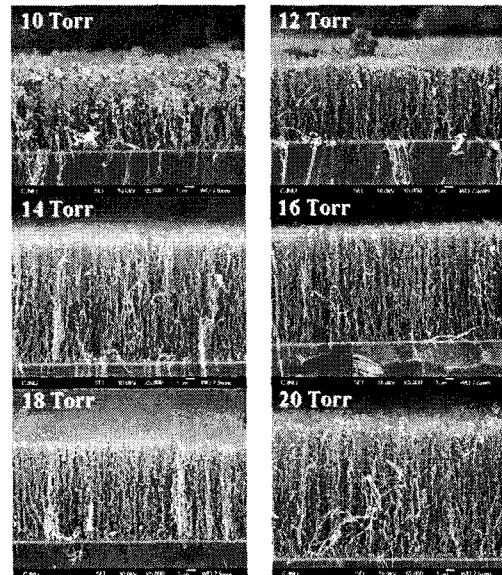
촉매층과 탄소나노튜브의 미세구조는 Field Emission Scanning Electronic Microscope (FE-SEM, Jeol JSM-6700F)과 High

Resolution Transmission Scanning Electronic Microscope(HRTEM, JEOL 300kV)를 이용하여 관찰하였다. 탄소나노튜브의 구조에 대해서는 RAMAN(RS, Jasco MRS-3000)을 이용하여 관찰하였다.

2. 결 과 및 고 찰

최적의 합성 조건을 찾기 위해서 공정압력을 변화시키면 실험하였다. 모든 절차는 이전 실험과 동일하고 공정 압력만 변화시키며 실험하였다. 공정압력은 10 에서 20 Torr 까지 2 Torr 간격으로 변화시켰다.

그림 1은 각기 다른 압력에서 합성된 탄소나노튜브의 미세구조 모습을 보여주는 SEM 사진이다. 10 Torr 이하에서는 탄소나노튜브의 합성이 잘 이루어지지 않는 것으로 판단되며 16 Torr 까지 압력이 증가 할수록 탄소나노튜브의 합성속도도 증가하는 것이 확인된다. 또한 20 Torr에서 가장 높은 성장 속도를 보이는데 압력이 증가할수록 carbon 이온의 수가 늘어나 탄소나노튜브 성장에 필요한 탄소이온의 공급이 원활하게 이루어져서 동일한 시간에 다른 압력의 시료보다 높은 길이 성장을 보이는 것으로 사료된다.



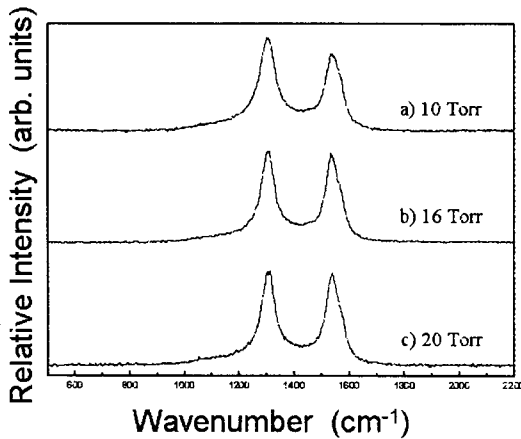
<그림 1> 각기 다른 압력에서 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진

이러한 사실은 이전의 연구 [7]에서도 비슷한 결과가 나왔으며 그에 비해 성장한 탄소나노튜브의 밀도와 길이에서는 더 좋은 결과를 보인다.

그림 2는 다른 압력에서 만들어진 시료의 Raman 분석이다. 일반적으로 Raman 분석은 탄소나노튜브의 결정화도를 측정하기 위하여 사용하며 여기서는 압력에 따른 탄소나노튜브의 결정화도의 변화를 알아보기 위하여 실시하였다. 탄소물질의 Raman 분석은 통상적으로 light oriented pyrolytic graphite (HOPG) 와 amorphous carbon 두 물질을 기준으로 삼는다. 잘 정렬된 graphite 구조를 가지는 HOPG의 경우  $1580 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 peak가 나타나며, amorphous carbon의 경우  $1350 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 peak가 나타난다. Raman 분석에서는 절대적인 intensity 가 focus 등에 의해 큰 영향

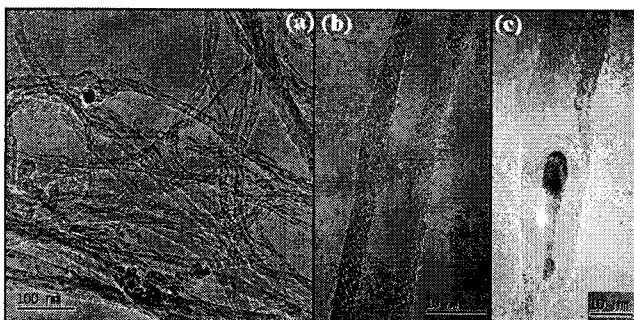
을 받으므로 크게 고려하지 않고 1350  $\text{cm}^{-1}$  부근의 peak 를 D-band, 1580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 peak 를 G-band 라 부른 상태에서 D-band area/G-band area(D/G ratio)의 비율로 결정화된 정도를 판가름 한다[8~10]. 이에 따라 D/G ratio가 작은 값을 갖을수록 잘 정렬된 구조를 가졌다고 할 수 있다.

모든 시료에서 1350  $\text{cm}^{-1}$  대와 1550  $\text{cm}^{-1}$  대의 피크를 나타냈으면 이는 측정된 시료가 graphite 구조와 amorphous 구조를 혼재하는 형태라는 것을 나타내며 이런 형태를 가지는 carbon 구조물에는 탄소나노튜브와 carbon nanofiber(CNF) 구조로 나뉘어진다. 하지만 CNF의 경우 결정적으로 직경이 100 nm 이상을 가지므로 측정된 시료가 탄소나노튜브이며 D/G ratio으로 볼 때 이는 만들어진 탄소나노튜브가 다중벽 탄소나노튜브라는 것을 알려준다. 또한 각 압력에서 성장된 탄소나노튜브의 D/G ratio를 보면 10 torr의 경우 약 1.217을 가지지만 20 torr의 경우에는 1.018로 D/G ratio가 감소한 것이 보인다. 이것은 압력이 증가하면서 탄소나노튜브의 결정도가 증가하였다는 것을 단적으로 보여주며 이후 실험에서 20 torr 중심으로 실험을 진행해야 할 것이다.



〈그림 2〉 다른 압력에서 성장한 탄소나노튜브의 RAMAN 분석

그림 3는 20 torr에서 성장한 탄소나노튜브의 HR-TEM 사진이다. CNT의 내부에 마디가 존재하는 Bamboo-structure 구조를 보이고 있으며 탄소나노튜브의 직경은 10~20 nm의 가지고 있으며 wall의 개수는 20개 이하의 구조를 보이는 다중벽 구조의 탄소나노튜브가 성장 되었다는 것을 알 수 있다. 또한 성장된 탄소나노튜브의 Tip 부분에 metal이 없고 base 부분에 메탈의 존재가 보이므로 탄소나노튜브의 성장기구는 Base-growth model으로 확인된다. Fig.4-4(b)에서 보면 탄소나노튜브 외부로 나와 있는 graphite sheet의 끝부분이 확인되고 이 부분은 Raman 분석 시 D-band peak를 나타나게 하는 요인으로 확인된다.



〈그림 3〉 20 torr에서 성장한 탄소나노튜브의 TEM 사진

### 3. 결 론

MPECVD를 사용하여 유리기관 상의 탄소나노튜브의 수직 성장과 높은 성장 속도를 나타내었다. 650℃의 온도에서 가장 높은 합

성 속도와 수직 성장의 모습을 보였으며 550℃의 저온에서도 탄소나노튜브의 성장은 이루어졌다. 최적의 성장 조건을 잡기 위한 압력별 실험에서는 20 Torr의 비교적 높은 압력에서 성장한 조건에서 가장 높은 성장속도를 보이고 있었으며 10 Torr 미만의 낮은 압력에서는 탄소나노튜브의 성장이 어려운 것으로 확인됐다. 또한 높은 압력에서 합성된 탄소나노튜브의 경우 낮은 압력에서 성장한 탄소나노튜브 보다 결정성이 좋은 것으로 RAMAN 분석으로 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-100) 주관으로 수행된 과제임.

### [참 고 문 헌]

- [1] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", Science Vol. 283 p. 512. 1999.
- [2] P. G. Collins and A. Zettl, "Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters", Phys. Rev. B, Vol. 55 p. 9391. 1997.
- [3] J.-M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J.-P. Salvetat, and L. Forró, "Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes", Ultramicroscopy, Vol. 73 p. 7. 1998.
- [4] W. J. Jong, S.H. Lai, K. H. Hong, H. N. Lin, and H. C. Shih, "The effect of catalysis on the formation of one-dimensional carbon structured materials", Diam. Relat. Mater., Vol. 11 p. 1019. 2002.
- [5] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon", Nature, Vol. 388 p. 756. 1997.
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic Press, New York, Chap. 19, 1996.
- [7] Tatsuya Iwaasaki, Taiko Motoi, Tohru Den, "Multiwalled carbon nanotubes growth in anodic alumina nanoholes", Appl. Phys. Lett., 75, 2044, 1999.
- [8] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, and S. Xie, "Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor", Appl. Phys. Lett., Vol. 70 p. 2684. 1997.
- [9] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite", J. Chem. Phys., Vol. 53 p. 1126. 1970.
- [10] D. S. McCulloch, S. Praver, and A. Hoffman, "Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon", Phys. Rev. B, Vol. 50 p. 5905. 1994.
- [11] Luo H., Shi Z., Li N., Gu S., and Zhuang Q., "Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single carbon nanotube film on a glassy carbon electrode", Anal. Chem., Vol. 73 p. 915. 2001.
- [12] Chen J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao A. M., and Eklund P. C., "Solution properties of singlewalled carbon nanotubes", Science Vol 282 NO. 8 p. 95 1998.