

Hot-filament 화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브의 저온 성장

장윤정*, 최은창, 박용섭, 최원석**, 홍병유

성균관대학교 정보통신공학부, 성균관대학교 재료공학과*, 한밭대학교 전기공학과**

Growth of Carbon Nanotubes at Low temperature by HF-PECVD

Yoon Jung Chang*, Eun Chang Choi, Yong Seob Park, Won Seok Choi**, Byungyou Hong

School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University*

Department of Electrical Engineering, Hanbat University**

Abstract : 탄소나노튜브(CNTs)는 우수한 물리적, 화학적, 기계적 특성으로 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다. 특히, field emission displays (FEDs)로의 응용을 위해서는 기본적으로 sodalime glass 위에 직접 CNTs를 성장시켜야 하며, 소자 응용을 위해 기판인 sodalime glass를 왜곡시키는 온도보다 낮은 온도에서 CNT의 수직 성장이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 Hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition (HF-PECVD)를 이용하여 합성온도를 400, 450, 500, 550°C로 변화시켰으며 촉매 층인 Ni의 두께를 5 ~ 40 nm까지 조절하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 저온에서 합성된 탄소나노튜브는 FE-SEM을 이용하여 성장 형태 및 표면 특성을 확인하였으며, 미세구조는 HR-TEM을 이용하여 확인하였다.

Keywords: Carbon nanotube, Field emission, HF plasma enhanced CVD

1. 서론

1991년에 처음 발견된 탄소나노튜브(CNTs)[1]는 우수한 역학적, 화학적 특성으로 다양한 분야에서 수많은 가능성 있는 응용들, 평판디스플레이(FPDs)[2], 센서와 탐침[3], 수소저장[4] 등이 제안되었으며 이 중에서 무엇보다 장래 가능성이 높은 전계방출소자 (FED)로의 응용[5]을 위해서는 CNT의 수직 배열된 성장이 이루어져야 하며, 이러한 display panel에 사용되는 저가 기판인 석회 유리 위에 직접 CNT를 성장시켜야 한다. 일반적인 CVD법으로 CNT를 성장시키는 경우 650°C 이상의 온도에서 이루어지며[6], display panel에 사용되는 석회 유리 기판은 550°C 이상에서 변형되게 된다[7]. 따라서, flat panel displays의 전계방출소자로 CNT를 응용하기 위해서는 석회유리 변형온도보다 낮은 온도에서 CNT의 수직 성장이 이루어져야 한다.

본 연구에서는 Ni 촉매층의 두께를 변화시키면서 낮은 온도에서의 최적의 Ni 촉매층의 두께를 찾아 CNT의 최적의 직경으로 수직 성장시킴으로 high-resolution 전계방출소자로의 응용이 가능하다.

본 논문에서는 HF-PECVD를 사용하여 Ni/Ti/si 기판 위에서 탄소 source로 아세틸렌(C₂H₂), 기판 층의 식각 가스 및 희석 가스로 암모니아(NH₃)를 사용하여 400, 450, 500, 550°C로 온도를 변화시키면서 CNTs를 수직 성장시켰다. 40 nm의 Ni 촉매층 조건하에서의 CNTs의 성장이 잘 이루어지지 않으므로, 낮은 온도에 적합한 CNT의 최적의 직경을 찾기 위해서 Ni 촉매층 두께(5, 20, 40 nm)를 변화시키면서 CNT를 합성하였다. 저온에서 합성된 CNT는 FE-SEM을 이용하여 성장 형태 및 표면 특성을 확인하였으며, 미세구조는 HR-TEM을 이용하여 확인하였다.

2. 실험

본 실험에서는 먼저 Si wafer를 TCE, acetone, methanol, D.I(deionized) water를 사용하여 각 용액에서 10분씩 초음파 세척을 한 후, 마지막으로 HF 처리를 45초 동안 하여 웨이퍼 세척을 하였다. 세척이 끝난 Si wafer (p-type) 위에 촉매 층으로 Ni를 마크네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 5, 20, 40 nm의 두께로 증착하였다. 그리고 Ni와 기판 사이의 adhesion을 향상시키기 위해서 웨이퍼와 Ni층 사이에 Ti를 20 nm로 증착하였고, 촉매 층 증착이 끝난 후에 hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition(HFPECVD) 법을 이용하여 성장온도에 따른 CNT를 성장시켰다. 자세한 공정 조건은 위의 표 1에서와 같다.

표 1. 탄소나노튜브의 증착 조건

Parameter	Condition
Base pressure	6 mTorr
Work pressure	1.25 Torr
Pre-treatment	NH ₃ (126 sccm) 10 min
CNT Growth	NH ₃ (126 sccm), C ₂ H ₂ (47 sccm) 20 min
Growth Temperature	400, 450, 500, 550°C
DC bias	700 V

3. 결과 및 검토

그림 1은 40 nm의 촉매층 위에 CNT를 성장시킨 FE-SEM 이미지이다. 그림 1(a)와 1(b)는 400℃와 450℃에서의 성장온도의 경우 CNT를 형성하지 못하고 탄소덩어리를 형성하는 것을 볼 수 있고, 그림 1(c)와 1(d)에서처럼 CNT가 형성되었으나 성장되어진 형상의 차이를 보이고 있다. 550℃에서 성장된 CNT의 경우 직경이 더 작고, 길이가 더 긴 것을 확인할 수 있는데 그 이유는 더 높은 성장온도에 의해서 CNT의 성장속도가 증가하기 때문이다. 성장속도가 높다는 것은 기판에서 탄소 source의 분해와 확산이 활발히 이루어지는 것을 가리키며, 다시 말해 금속 촉매 입자에 탄소 source가 원활히 공급된다고 말할 수 있으며 성장시 온도는 아세틸렌(C₂H₂)를 분해하는 역할로써 성장속도를 조절하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

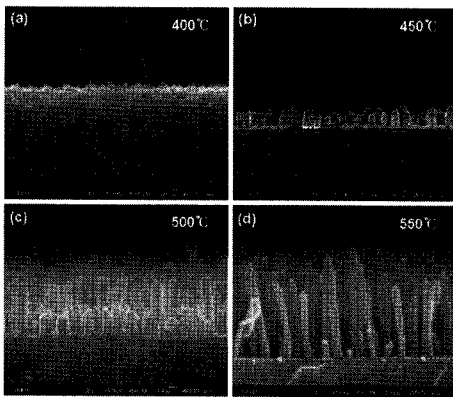


그림 1. 온도에 따라 성장시킨 CNT의 SEM 이미지

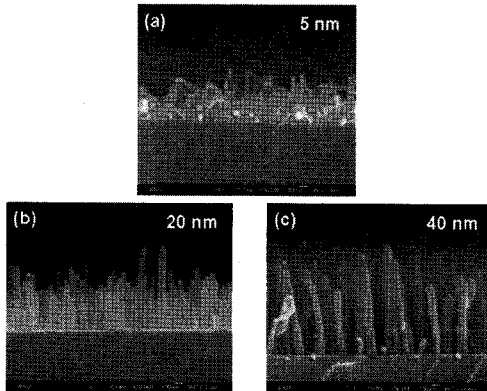


그림 2. 촉매층 두께에 따라 550℃에서 성장시킨 CNT의 SEM 이미지

그림 2는 촉매 층의 두께에 따라 성장온도 550℃에서 성장되어진 CNT의 SEM 이미지이다. 촉매 층 두께가 작을수록 암모니아 (NH₃) 전처리를 통해서 작은 촉매 입자를 형성할 수 있기 때문에 나노튜브의 직경이 작아지며, 촉매 층 두께가 5 nm 인 경우에는 암모니아 전처리에 의해서 촉매 입자가 불규칙한 간격을 두고 형성되어 각각의 CNT가 반데르발스 힘을 받기 힘들기 때문에 수직성장되지 않았다고 판단된다.

4. 결론

CVD를 이용한 CNT의 성장에서 성장온도와 촉매 층 두께는 CNT의 성장을 결정하는 주요한 요소임을 알 수 있었다. 본 연구에서는 550℃의 성장온도에서 성장되어진 CNT의 경우 성장속도가 높기 때문에 직경이 더 작고, 길이가 가장 긴 CNT가 성장하였음을 확인할 수 있었으며, 촉매 층의 두께가 낮을수록 금속 촉매 입자의 크기가 작아지기 때문에 CNT의 직경도 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 HF-PECVD 장비를 이용하여 550℃ 이하에서도 CNT를 성장시킬 수 있었으며, 촉매 층의 두께를 조절함으로써 CNT의 직경도 조절할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마 응용 표면 기술 연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubes of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] S. J. Tans, R. M. Verschueren, C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", Nature, Vol. 393, p. 49, 1998.
- [3] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors" Science, Vol. 287, p. 622, 2000.
- [4] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", Science, Vol. 286, p. 1127, 1999.
- [5] J. E. Jung and J. M. Kim, "Fabrication of triode-type FED with high-density CNT emitter arrays", Physica B, Vol. 323, p. 71, 2002.
- [6] C.J. Lee, J.H. Park, J. Park, "Synthesis of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition", Chem. Phys. Lett., Vol. 323, p. 560, 2000.
- [7] C.J. Lee, K.H. Son, J. Park, J.E. Yoo, Y. Huh, J.Y. Lee, "Low temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition " Chem. Phys. Lett. 338 (2001) 113.