

ICPHFCVD에 의한 탄소나노튜브의 수직 배향과 에칭을 이용한 Ni-tip의 제거

김광식 · 장건익* · 장호정** · 류호진

한국화학연구원 화학소재부, *충북대학교 재료공학과, 단국대학교 전자공학과**

The Vertical Alignment of CNTs and Ni-tip Removal by Etching at ICPHFCVD

Kwang-Sik Kim, Gun-Eik Jang*, Ho Jung Chang** and Hojin Ryu

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Chungbuk National University, Chungju 361-763, Korea

**Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

초 록: 본 연구는 580°C의 저온에서 ICPHFCVD(inductively coupled plasma hot filament chemical vapor deposition)를 이용하여 탄소나노튜브를 수직성장 시키는 것을 나타낸 것이다. 또한, 탄소나노튜브의 끝단에 존재하는 Ni-tip을 비정질 탄소같은 탄소질 물질등의 서로 다른 에칭특성에 기초하여 RF plasma를 이용하여 일회 공정으로 불순물을 정제하고, 고찰하였다. 정제된 이후의 탄소나노튜브는 속이 비어있는 다중벽 탄소나노튜브로 나타났으며, 성장된 탄소나노튜브는 외경과 내경은 50 nm와 25 nm였다. 또한, 탄소나노튜브의 graphite 층의 층수는 약 82개 층으로 구성되었으며, 층과 층간의 거리는 0.34 nm였다. 그리고 TEM 관찰 결과, 탄소나노튜브 tip의 Ni 촉매는 지속적인 에칭 공정에 의해 효과적으로 제거되었다.

Abstract: This paper presents a technique for the preparation of vertically grown CNTs by ICPHFCVD (inductively coupled plasma hot filament chemical vapor deposition) below 580°C. Purification of the CNTs(carbon nanotubes) using RF(radio frequency) plasma in a one step process, based on the different etching property of the Ni-tip, amorphous carbon and carbonaceous materials is also discussed. After purifying the grown materials, CNTs shown the multi walled and hollow typed structure. The typical outer and inner diameters of CNT were 50 nm and 25 nm, respectively. The graphitic wall was composed of 82 layers and the distance between wall and wall was 0.34 nm. From the results of TEM observation, the Ni catalyst at the tip of the carbon nanotubes were effectively removed by using a RF plasma etching, continuously.

Keywords: field emission display, carbon nanotubes, purification, plasma etching, emitter, ICPHFCVD

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본 전기회사(NEC)의 Iijima 박사가 전기방전법에 의해 합성한 탄소나노튜브를 최초로 발표한 이후¹⁾, 탄소나노튜브의 독특한 구조와 다양한 특성에 의해 물리적, 화학적으로 우수한 특성을 지니고 있는 것으로 보고 되

어지고 있다²⁾. 이로인해 탄소나노튜브는 디스플레이, 전자소자, 반도체 소자 그리고 나노소자에 이르기 까지 탄소나노튜브의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 산업에의 적용은 탄소나노튜브 특유의 aspect ratio와 전기-전자적 특성들로 인해 field emission display(FED) emitter, semiconductor devices, electrochemical capacitor, 연료전지,

수소저장 재료 등으로 활발히 연구가 진행되고 있다³⁻⁸⁾.

탄소나노튜브는 성장 시 다양한 형태의 불순물이 존재하게 된다. 불순물들은 비정질 탄소나 탄소 입자 같은 탄소질 불순물과 잔류하는 성장에 필요한 촉매 금속 입자 등이 있는데, 이러한 불순물들은 탄소나노튜브의 특성과 적용에 있어서 불필요한 물질들로서 정제를 필요로 한다. 탄소나노튜브의 정제는 다양한 방법으로 진행되고 있는데, 그중에서도 성장된 탄소나노튜브를 가스상이나 액체상에 넣어서 산화 시키는 방법과 초음파로 필터링하는 방법들이 소개 되어지고 있다^{9,10)}. 이러한 방법들은 다양한 문제점을 가지고 있는데, 그것은 성장된 탄소나노튜브의 정제를 거치고 나면 수율이 아주 적어진다는 것과 성장된 이후에 위와 같은 상이한 공정을 거쳐야 한다는 불편함이 있다.

탄소나노튜브는 성장을 위해서 촉매 금속을 필요로 한다. 밝혀진 바로 탄소나노튜브는 두 가지 형태의 성장 기구를 갖고 있다. 첫째는 촉매 금속을 감싸면서 수직으로 성장하는 *base growth mechanism*과 촉매 금속을 탄소나노튜브의 끝단에 매달고 성장하는 *tip growth mechanism*이 있다^{11,12)}. 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 *tip growth mechanism*을 따르고 있는데, 그로인해 성장된 탄소나노튜브의 끝단에 존재하고 있는 금속 촉매를 제거해야만 한다.

본 연구에서는 탄소나노튜브를 FED emitter로 적용하기 위해서 집적도를 높이고 경제적인 효과를 위해 580°C이하의 온도에서 ICPHFCVD를 이용하여 탄소나노튜브를 수직으로 배향시켜 합성하였다. 그리고, 탄소나노튜브의 끝단에 존재하는 금속 촉매를 제거하기 위해서 불순물들과 흑연의 에칭특성을 이용하여 성장중에 탄소나노튜브의 끝단에 존재하는 금속 촉매를 제거하였다. 이 공정은 일회공정으로 전제할 수 있으며, 또 다른 추가적인 정제공정을 거칠 필요가 없으므로, 아주 간단하고 경제적인 방법이다.

따라서, 본 연구에서는 탄소나노튜브의 수직 성장과 일회 공정만으로 탄소나노튜브의 끝단에 존재하는 금속 촉매를 각 물질들이 갖는 에칭 특성을 이용하여 정제하는 새로운 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에서는 본 연구에서 사용된 직류바이어스가 인가된 ICPHFCVD 장치의 모식도를 나타내고 있다. ICPHFCVD 장치는 두 가지의 큰 공정 변수를 가지고 있다. 하나는 *heating block*의 상부에 인가된 직류 바이어스이고, 다른 하나는 챔버 중앙에 위치되어 있는 텅스텐 필라멘트이다. 직류 바이어스는 탄소나노튜브를 수직으로 성장시키기 위해 사용하였으며 열선은 원료가스의 열분해와 저온 성장을 위해 이용하였다.

본 연구에서 사용된 기판은 디스플레이용 유리 기판(Saint-Gobain Co, #CS77)으로써 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 *emitter*로 직접 응용키 위해서 580°C에서 탄소나노튜브를 유리의 열화가 없이 수직적으로 배향시켜 합성하였다.

먼저 탄소나노튜브의 성장에 이용한 기판은 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 담가 상온에 방치한 후 이온교환수로 세척하

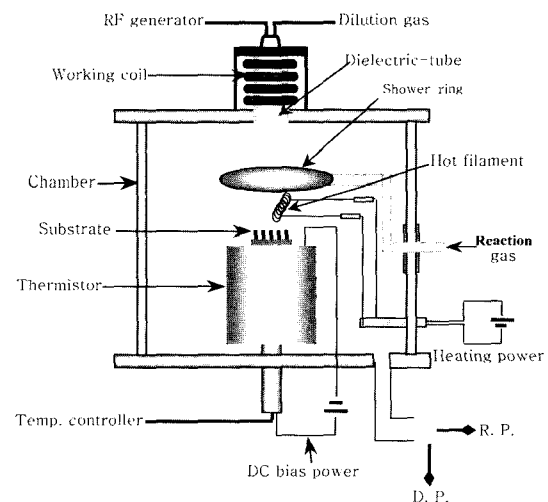


Fig. 1. Schematic diagram of ICPHFCVD used to grow vertically aligned CNTs.

고, 다시 HF로 세척하였다. 전도층과 촉매층은 전처리 한 유리 기판 위에 RF magnetron sputtering으로 촉매층인 Ni을 100~700 Å 그리고 전도층 Cr을 200 Å의 두께로 증착시켜 기판을 제작하였다. 제작된 기판을 Fig. 1의 장치에 장입하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매층의 형성은 Ni층의 에칭 처리를 통해 행하였다. 기판을 장치에 삽입한 후에 챔버의 진공을 10^{-6} torr의 초기진공 상태에서 NH_3 가스를 주입하여 1 torr에서 1~7 min 동안 실시하였다. 기판의 촉매층형성 이후에 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 C_2H_2 와 NH_3 의 혼합가스를 성장부에 동시에 흘려주어 5 torr에서 5~10 min 동안 성장 시켰으며, 이때 텅스텐 필라멘트와 직류 바이어스의 power는 각각 7~8 A와 80(400 V, 0.2 A)W였다. 그리고 RF power는 에칭과 성장 시에 동일하게 150 W로 인가하였다.

또한, 성장된 탄소나노튜브의 끝단에 존재하는 Ni 촉매를 제거하기 위해서 성장과 에칭을 계속 진행하고 있는 plasma 내부에서 성장 시간을 증가하였다. 이 방법은 흑연과 다른 불순물들 간의 서로 다른 에칭 특성을 이용하는 것으로써 에칭 시 사용된 NH_3 를 성장 시에 혼합시켜 사용하여 성장을 하는 동시에 Ni 촉매를 계속적으로 에칭하는 방법이다. Ni 촉매를 제거하기 위해서 성장 시간을 10~20 min으로 증가하였다. 한편, 다른 공정 조건은 동일하게 유지하였다.

성장된 탄소나노튜브의 특성 평가를 위해 SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy), HRTEM(high resolution TEM)관찰을 통해 성장시킨 탄소나노튜브의 형태학적 조사를 하였다.

3. 실험결과

Fig. 2는 580°C에서 ICPHFCVD에서 열선과 직류 바이어스를 사용한 것과 사용하지 않은 탄소나노튜브의 성장 사진이다. Fig. 2(a)에서는 열선과 바이어스를 사용하지 않고 수직 성장시킨 탄소나노튜브이고(ICPCVD), Fig. 2(b)는 열선으로 열분해 시키고(7.2 A) 바이어스로 수직 성장 시킨(400 V, 0.2 A) 탄소나노튜브의(ICPHFCVD) SEM 사진이다. 3 min 에칭을 한 후, 10 min 동안 성장 시켰

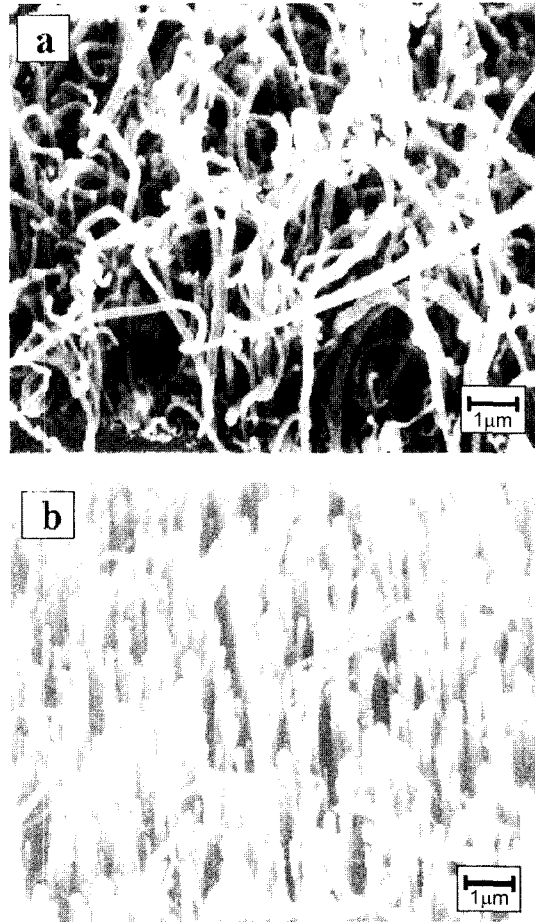


Fig. 2. SEM images of CNTs grown on Ni/Cr deposited glass substrate by (a) ICPCVD and (b) ICPHFCVD.

으며, 공정 압력은 1 torr와 5 torr이다. 이와 같은 실험의 결과, Fig. 2(a)의 탄소나노튜브는 길이가 7~8 μm 이고 직경은 100~150 nm정도이다. 성장 특성은 Fig. 2(a)에 비해서 Fig. 2(b)가 길이와 직경이 균일하고 수직 성장을 또한 우수하게 나타났다. SEM 결과로부터, 직류 바이어스는 탄소나노튜브를 수직 성장 시키는데 매우 중요한 요소로 평가되어지고, 바이어스 power가 증가하거나 감소하게 되면 탄소나노튜브의 수직 성장에 역효과를 일으킬 수 있는 문제로 작용할 것으로 고려되어진다¹²⁾.

Fig. 3(a)와 (b)는 ICPHFCVD에서 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 사진으로부터 알 수 있듯이, 본 시료는 내부가 비어있고, 성장된 탄소

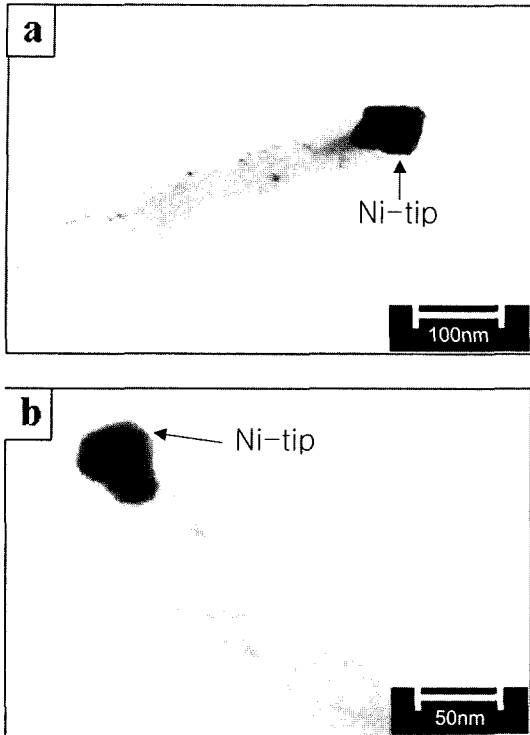


Fig. 3. TEM images of CNTs grown by ICPHFCVD.

나노튜브의 끝단에 Ni 촉매가 존재하고 있었다. 또한, Ni tip의 형태가 마름모 형태를 나타내고 있으며, tip의 안쪽 끝단의 모양에 따라 탄소나노튜브

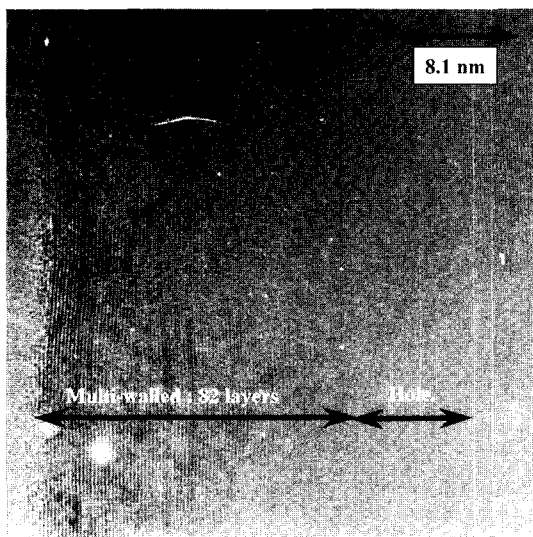


Fig. 4. HRTEM image of multi walled CNT grown by ICPHFCVD.

브의 직경이 서로 다르게 나타나는 것을 알 수 있었고, 외경과 내경, 그리고 tip 반경이 이 각각 50, 25 그리고 20 nm를 나타내었다. 이와 같은 결과로부터, 본 실험에서 ICPHFCVD로 성장된 탄소나노튜브는 탄소나노튜브의 성장 기구 중, tip growth mechanism을 따르고 있는 것을 알 수 있었다¹²⁾.

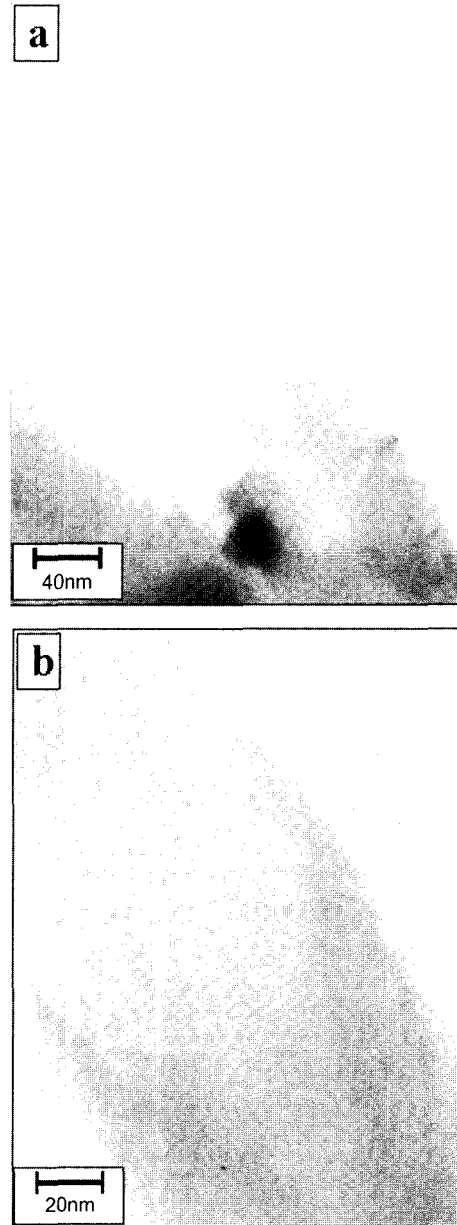


Fig. 5. HRTEM images of CNTs depending on etching times for Ni tip removal. (a) 15 min and (b) 20 min.

Fig. 4는 성장된 탄소나노튜브의 HRTEM 사진이다. 이 사진의 결과로부터, 이 시료는 속이 비어 있는 다중벽 탄소나노튜브이고, graphite 층의 수는 약 82개 층으로 나타났으며, 층과 층간의 거리는 0.34 nm로 나타났다.

Fig. 5는 탄소나노튜브 끝단에 존재하고 있는 Ni-tip이 제거된 TEM 사진이다. Fig. 5(a)는 15 min 그리고 (b)는 20 min 성장시킨 탄소나노튜브이고, 이외의 공정 조건은 Fig. 2와 동일하다. 이와 같은 실험을 통해 tip을 제거한 결과, 탄소나노튜브의 끝단에 존재하고 있는 Ni이 완전히 사라진 것을 알 수 있었고, 탄소나노튜브는 형태로 보아 tip만 제거되고 변형이 되지 않은 것으로 나타났다. 탄소나노튜브의 촉매의 제거는 보고된 바에 의하면^{9,10)} 성장된 탄소나노튜브를 또 다른 상이한 공정을 거쳐야만 하는 불편함이 있었다. 그러나 본 연구에서는 탄소나노튜브를 성장과 동시에 계속적인 에칭을 함으로써 일회공정만으로 탄소나노튜브를 정제된 상태로 합성하는 것이 가능함을 알 수 있었다. 이것은 NH₃로 촉매 입자의 형태를 제어하는 것을 바탕으로 탄소나노튜브와 존재할 수 있는 다른 불순물들 그리고 Ni 촉매의 서로 다른 에칭특성을 이용한 것이다.

Fig. 6은 Ni 촉매를 제거하는 기구의 모식도를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 계속적으로 성장

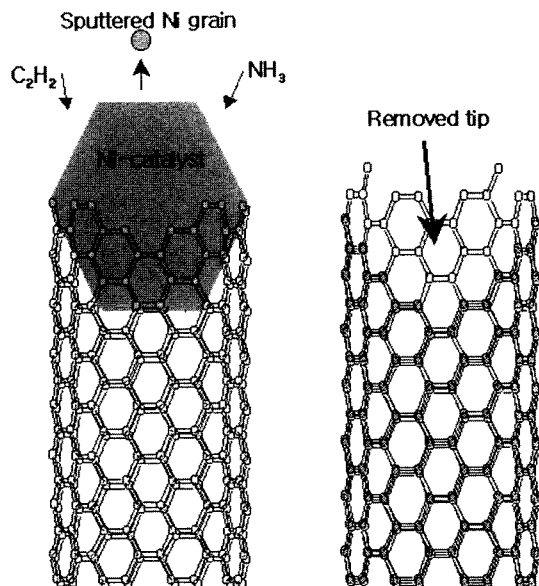


Fig. 6. The schematic diagrams of tip removal mechanism.

하는 탄소나노튜브에 C₂H₂와 NH₃ 혼합 가스를 계속 주입하면서 plasma된 상태로 NH₃의 분해된 전자와 이온들이 Ni 촉매에 가속되면 Ni 입자가 sputtering 되어 제거되는 것으로 고려된다.

이렇게 정제되어 합성된 탄소나노튜브는 FED의 emitter로 적용시에 집적도와 경제성에서 우수하며, 그 특성 또한 우수할 것으로 고려되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICPHFCVD를 이용하여 580°C 이하의 온도에서 탄소나노튜브를 수직 성장시켰으며, 그와 동시에 불편했던 정제 공정을 제거함으로써 장시간 성장의 Ni 입자의 제거로 일회공정에 의한 합성과 정제의 가능성을 알았다. 탄소나노튜브를 수직성장 시키는데 있어서, 여러 공정 조건 중에서 직류 바이어스의 인가가 중요하며, 매우 우수한 수직 성장물을 나타내었다. 또한 TEM 관찰 결과, 성장된 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중벽 탄소나노튜브로 확인되었으며, HRTEM 관찰로 성장 시 존재했었던 Ni 촉매를 장시간 성장시켜 계속 에칭함으로 제거되는 가장 큰 이유는 탄소나노튜브와 그 이외에 존재하는 물질들 간의 에칭 차이에 의한 결과이다. 이렇게 일회공정으로 수직으로 잘 배향되어 합성되고 정제된 탄소나노튜브는 FED의 emitter 재료로 기대가 되어지고, 경제적인 요소와 집적도를 높이는 데 효과적일 것이다.

참고문헌

1. S. Iijima, "Helical Microtubes of Graphite Carbon", *Nature*, 354, 56 (1991).
2. 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노튜브의 전자구조", *전기전자재료학회지*, 13(5), 13 (2000).
3. Y. Saito and, S. Uemura, "Field Emission from Carbon Nanotubes and Its Application to Electron Source", *Carbon*, 38, 169 (2000).
4. 윤희석, 류호진, 조태환, 장호경, 김정식, 이내성, F. Saito, "촉매 화학기 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 및 특성연구", *마이크로전자 및 패키징학회*, 8(1), 13 (2001)
5. M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, T. Hirayama and N. Shibata, "Selective Synthesis of Zigzag-type Aligned Carbon Nanotubes on SiC (000-1) Wafers",

- Chem. Phys. Lett., 366, 5-6, 458 (2002).
6. E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors", *Carbon*, 39(6), 937 (2001).
 7. 임재욱, 류호진, 최대규, "촉매조성이 PEM용 연료전지의 전극특성에 미치는 영향", *마이크로전자 및 패키징학회지*, 9(3), (2002).
 8. S.M. Lee, K.S. Park, Y.C. Choi, Y.S. Park, J.M. Bok, D.J. Bae, K.S. Nahm, Y.G. Choi, S.C Yu, N-G Kim, T. Frauenheim and Y.H. Lee, "Hydrogen Adsorption and Storage in Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals*, 113(3), 209 (2000).
 9. S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi and S. Iijima, "Effect of Oxidation on Single-wall Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 328, 374 (2000).
 10. K.B. Shelimov, R.O. Esenaliev, A.G. Rinzler, C.B. Huffman and R.E. Smalley, "Purification of Single-wall Carbon Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration", *Chem. Phys. Lett.*, 282, 429 (1998).
 11. C.J. Lee and J.H. Park, "Growth and Structure of Carbon Nanotubes Produced by Thermal Chemical Vapor Deposition", *Carbon*, 39, 1891 (2001).
 12. K.S. Kim, H. Ryu and G.E. Jang, "Field Emission Characteristics of CNTs Synthesized by ICPHFCD and ICPCVD Techniques", *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 13, 589 (2002).