

나노 디바이스 응용을 위한 탄소나노튜브 성장 특성 (Growth of Carbon Nanotubes for Nano Device Application)

박용욱(Yong-Wook Park)¹⁾, 이승대(Seung-Dae Lee)²⁾

요 약

본 연구에서는 선택적 영역에서 반도체 성질을 갖는 탄소나노튜브를 합성하기 위해 촉매의 구조 및 형태가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 연구하였다. CVD 방법으로 Fe와 Mo 전이 금속을 알루미늄 나노 입자속에 삽입한 액상형태의 촉매구조와 박막형태의 나노 덩어리 Fe 금속박막을 증착한 후 실리콘 산화막(SiO₂/Si) 기판에 700 °C 온도에서 에틸렌(C₂H₄)가스를 사용하여 디바이스 사이에 정렬된 탄소나노튜브의 합성 연구를 수행 하였으며, 탄소나노튜브의 성장특성은 SEM과 AFM을 이용하여 분석하였다.

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were grown by a thermal chemical vapor deposition (CVD) method, which has been regarded as one of the most promising candidates for the synthesis of CNTs due to low cost and high growth yield. The Ethylene (C₂H₄), hydrogen (H₂) and Argon(Ar) gases were used for the growth of CNTs at 700 °C. As a catalyst for CNTs growth, Fe thin film and Iron nitrate and Molybdenyl acetylacetonate solution with alumina nano-particle were prepared on SiO₂/Si substrate. The growth properties of CNTs were analyzed by SEM and AFM.

1) 남서울대학교 전자공학과
2) 정회원 : 남서울대학교 전자공학과

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 1991년 일본전기회사(Nippon Electronic Corporation: NEC)의 lijima가 전기방전법에 의해 플러렌을 합성할 때 축구공 모양의 플러렌 이외에도 칩상구조(다층 탄소나노튜브)가 합성됨을 투과전자 현미경에 의해 처음 발견했다 [1]. 탄소나노튜브는 말 그대로 탄소가 구성되어 있는 속이 빈 튜브모양의 구조체이고 나노란 말은 직경의 크기가 수 내지 수십 나노미터이기 때문에 명명된 이름이다. 직경이 수 나노미터의 크기가 되면 원주방향으로 움직이는 전자의 운동이 제한 받게 되고 따라서 물리에서 말하는 저차원 양자현상이 나타나게 된다. 이 양자현상은 또 튜브의 축에 대해 감긴 형태(chirality)에 따라 아주 다르게 나타나 금속이나 반도체성질을 띠기도 한다. 이러한 성질은 다양한 전기 및 기계적 특성을 보이기 때문에 스위칭소자, 전계방출소자, 2차 전지, 연료전지, 기체저장, 센서 및 나노 트랜지스터 등의 다양한 분야에 응용 가능하여 활발한 연구가 진행되고 있다[2~5].

탄소나노튜브는 전이금속을 촉매로 이용하여 합성하는데, 초기에는 주로 전기방전법(Arc-discharge)을 사용 하였으나, 최근에는 여러 가지 합성방법이 활발하게 연구되고 있다. 탄소나노튜브의 대표적인 합성방법으로는 전기방전, 레이저증착(Laser ablation), 탄화수소의 열분해에 의한 화학기상증착법(Chemical vapor deposition), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma enhanced chemical vapor deposition) 등이 제시되고 있다[6~10]. 그중에서 화학기상증착법(CVD)을 이용한 탄소나노튜브의 합성은 고순도, 고수율, 선택적 성장 등이 가능하다는 장점 때문에 많은 관심을 모으고 있다. 성장조건의 정밀한 제어는 탄소 재료들의 구조를 나노미터 수준에서 설계할 수 있게 한다. 특히 성장온도는 많은 응용분야에서 필요로 하는 탄소나노튜브의 선택적인 성장과 제어에 결정적

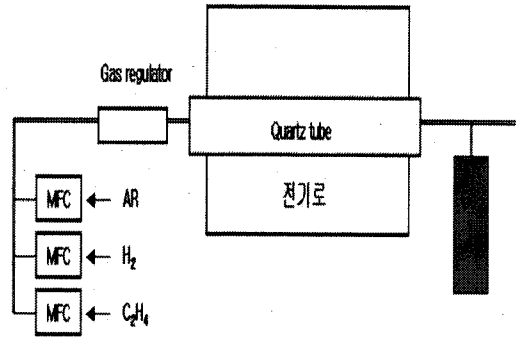
인 요소이다. 몇몇 연구그룹들이 열 CVD 공정의 성장요소들을 여러 가지 방법으로 변화시키므로써 탄소나노튜브의 성장이 제어될 수 있음을 보고하였다. 그러나 CVD방법을 사용한 탄소나노튜브의 성장조건에 대한 체계적인 연구가 아직 충분하지 못한 실정이다. 또한 전계방출소자, 2차 전지와 연료전지, 기체저장에 응용하기 위한 탄소나노튜브의 합성에 관한 연구는 많이 수행 되었지만 전자나노소자, 즉 반도체 디바이스, 스위칭 소자 및 센서 응용을 위한 연구는 아직 충분하지 못한 실정이다. 특히 탄소나노튜브를 이용한 차세대 반도체 소자를 연구하기 위해서는 선택적인 영역에서 반도체 특성을 갖는 수 nm 직경의 탄소나노 튜브의 성장 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 선택적 영역에서 반도체 성질을 갖는 탄소나노튜브를 합성하기 위해 촉매의 구조 및 형태가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 연구하였다. 열 CVD 방법으로 Fe와 Mo 전이 금속을 알루미늄 나노 입자속에 삼입한 액상형태의 촉매구조와 박막형태의 나노 덩어리 Fe 금속박막을 증착한 후 실리콘 산화막(SiO₂/Si) 기판에 700 °C 온도에서 에틸렌(C₂H₄)가스를 사용하여 디바이스 사이에 정렬된 탄소나노튜브를 합성 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

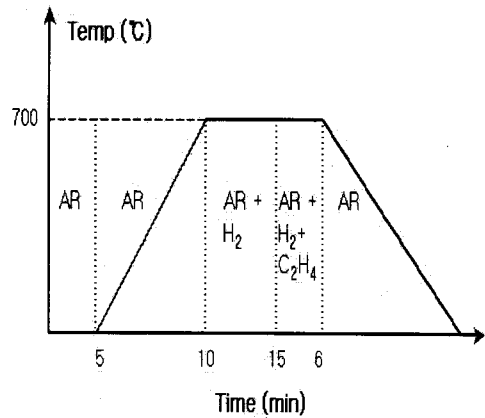
본 실험에서는 p-type(100) 실리콘 기판위에 LPCVD법으로 1 μ m의 산화막(SiO₂)을 성장시킨 후, 두가지 다른 형태의 촉매를 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 첫 번째, 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 사용한 촉매는, 고순도 메탄올 용액에 다공질의 알루미늄 나노 입자와 Iron nitrate와 Molybdenyl acetylacetonate를 적정량 혼합한 후 초음파 세척기를 이용하여 균일한 농도의 촉매용액을 제조하여 기판위에 스프린코트를 사용하여 도포한 후 사용하였고, 두 번째 방법으로는 산화막이

증착된 실리콘 기판위에 e-beam evaporator를 이용하여 약 10 Å의 Fe 나노 박막을 기판위에 증착한 후 탄소나노 튜브를 성장시키는 방법을 사용하였다. 성장된 탄소나노튜브를 나노 전자 소자에 사용하기 위해서는 소자가 존재하는 위치에 촉매를 고정하여 합성하여야 나노 소자에 응용할 수 있기 때문에 촉매의 위치 조정을 위하여 첫 번째 형태의 촉매용액은 PMMA (Polymethyl methacrylate)를 실리콘 기판위에 코팅한 후 반도체의 포토리소그라피 공정을 사용하여 나노소자에 촉매를 고정하여 탄소나노튜브의 성장시켰다. 그리고 두 번째의 촉매로 Fe 박막을 이용한 공정은 첫 번째의 메탄올을 함유하고 있는 촉매용액과는 달리 포토레지스터를 이용하여 포토공정을 거쳐 기판위에 우리가 원하는 디바이스 위치에 Fe 박막을 증착하였다. 이 촉매가 위치하는 패드 사이즈는 $2\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 였다. 두가지 형태의 촉매가 형성된 기판에 탄소나노튜브를 성장하기 위해 [그림 1]과 같은 열 화학기상증착기를 사용하였다. 그림과 같이 quartz 반응기 내부에 시편을 삽입한 후 [그림 2]와 같은 성장 공정을 거쳐 탄소나노튜브를 합성하였다. 반응기 내부에 산소를 포함한 다른 가스를 제거하기 위해 Ar 을 캐리어 가스로 사용하여 반응기 내부가 아르곤 가스 분위가 되도록 5분간 MFC를 사용하여 0.8 sccm의 아르곤 가스를 반응기 내부로 공급하였고, 약 10분에 걸쳐 탄소나노튜브의 합성온도인 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에 도달하게 하였다. 이때도 역시 아르곤 가스는 반응기에 공급되었으며 반응온도에 도달한 후 환원분위기를 만들기 위해 0.15 sccm의 수소가스가 아르곤 가스와 같이 반응기로 공급되었다. quartz 반응기 내부에 존재한 시편에 탄소나노튜브를 합성하기 위해 약 6분 정도 에틸렌(C_2H_4)가스를 5.5 sccm 공급하여 탄소나노튜브를 성장시켰으며 합성이 완료된 이후에는 아르곤 가스를 제외한 다른 수소와 에틸렌 가스의 공급은 중단하고 자연 냉각법을 사용하여 냉각하였다.



[그림 1] 화학기상증착기(CVD) 장치도

다른 종류의 촉매를 사용하여 선택적인 영역에서 성장한 탄소나노튜브를 SEM (scanning electron microscope) 사용하여 관찰하였고, 성장된 탄소나노튜브의 지경 등의 특성을 연구하기 위해 AFM

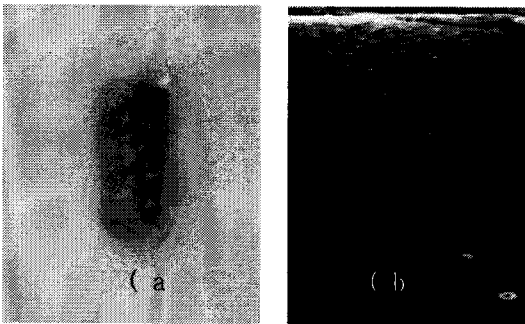


[그림 2] 카본나노튜브 합성 순서도

(atomic force microscopy)을 사용하여 직경 등의 특성을 연구하였다. 또한 전자 나노 소자로 응용하기 위해 성장된 탄소나노튜브에 포토공정을 사용하여 Al/Cr 전극을 e-beam evaporator를 사용하여 증착한 후 SEM 관찰을 통하여 탄소나노튜브가 양 전극에 연결되었는지를 관찰하였다.

3. 실험 결과

[그림 3]은 실리콘 기판위에 카본나노튜브를 합성하기 위해 사용한 두가지의 서로 다른 촉매를 산화막 위에 제조한 후 측정된 SEM 결과를 보여주고 있다. 이 결과에서 알 수 있듯이 그림 a에서 Iron nitrate와 Molybdenyl acetylacetonate의 혼합액을 알루미늄 나노 입자를 이용하여 제작한 촉매는 설계한 크기($2\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$)로 정확히 형성된 것을 알 수 있고 그림 b는 약 10 Å 두께의 Fe 박막을 e-beam evaporator로 증착한 것을 보여주고 있다. 여기서 측정된 b의 결과는 Fe 박막의 두께가 너무 얇아서

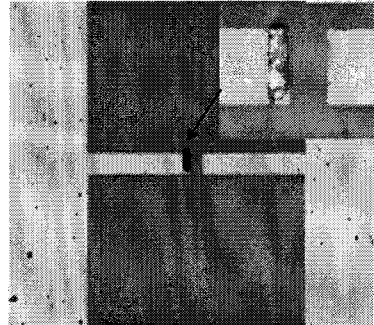


[그림 3] 제작된 촉매 SEM 사진 :

- (a) 나노 입자 촉매,
- (b) Fe thin film 촉매

Al 금속을 증착한 후 SEM 관찰을 수행하였으며, 증착된 박막은 나노 덩어리 형태로 존재함을 보이고 있다. 촉매 입자의 형상은 튜브가 잘 성장하는 것으로 알려진 구형의 형상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. [그림 4]의 결과는 본 연구에서 나노 소자에 탄소나노튜브를 응용하기 위해 선택적 영역에서 성장이 이루어져야 한다. 실제 소자에 응용하기 위해 촉매의 위치가 전극의 위치와 잘 일치하여야 하므로, 실험에 사용할 전극을 증착한 후 촉매의 위치를 SEM으로 관찰한 결과이다. 이 결과에

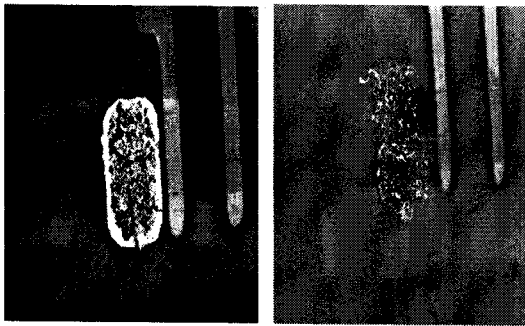
서 알 수 있듯이 탄소나노튜브의 선택적 성장을 위하여 사용한 촉매들이 전극의 위치에 잘 부합함을 보여 주며, [그림 4]의 확대 그림에서 촉매가 전극과 잘 일치하게 제작되었음을 보여 주고 있다.



[그림 4] 디바이스에 제작된 촉매의 SEM 사진

[그림 5]는 실리콘 기판위에 증착된 촉매를 이용하여 열화학 기상증착법으로 성장시킨 탄소나노튜브를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 a는 알루미늄 나노 입자를 이용한 것이고, 그림 b의 결과는 Fe 박막을 촉매로 사용하여 성장시킨 탄소나노튜브를 보여주고 있다. 본 연구에서는 에틸렌 가스를 사용하여 700 °C에서 탄소나노튜브를 합성하였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 Iron nitrate와 Molybdenyl acetylacetonate를 알루미늄 나노 입자에 삼입한 후 촉매로 사용한 것이 Fe 박막을 촉매로 사용한 것보다 많은 숫자의 탄소나노튜브가 성장된 것을 보여주고 있으나 수평으로 성장한 길이는 서로 비슷함을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 응용분야는 전계 방출 소자, 연료전지, 기체저장 등 아주 다양한 분야에 사용될 수 있지만 본 실험에서는 트랜지스터나 센서와 같은 나노 전자 소자에 응용을 하기 위해 탄소나노튜브를 사용하므로 다른 응용분야와는 달리 선택적 영역에서의 성장이 중요한 연구 방향이며 탄소나노 튜브의 숫자 또한 다른 응용분야와는

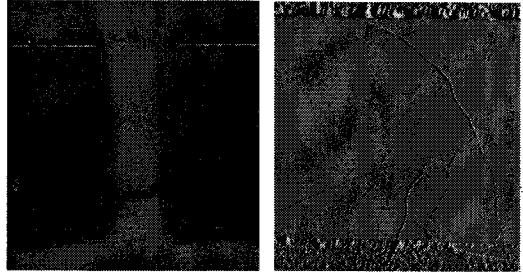
달리 적은 숫자의 튜브를 선택적으로 성장 시키는 것이 매우 중요하다. 알루미늄 나노 입자를 이용한 촉매는 Fe 박막보다 많은 숫자의 전이 금속을 포함하여 탄소나노튜브의 성장은 많이 일어나지만 실제 트랜지스터 및 센서와 같은 나노 전자 소자에 응용이 쉽지 않다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fe 박막을 사용한 촉매는 합성된 탄소나노튜브의 숫자를 제어 할 수 있는 가능성을 보여 준다. 두 촉매를 사용하여 성장시킨 탄소나노튜브의 경우 성장 방향은 동일한 형태를 보여 주었고 또한 직선으로 성장하기 보다는 탄소나노튜브의 성장 길이가 증가할수록 원형의 형태로 변화함을 알 수 있었다.



[그림 5] 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진 : (a) 나노 입자 촉매, (b) Fe thin film 촉매

[그림 6]의 결과는 두 전극 사이가 $5\mu\text{m}$ 인 디바이스에 탄소나노튜브를 합성하기 위해 촉매로 Fe 박막을 사용하여 탄소나노튜브를 합성한 후 전극을 제작하고 측정된 SEM 및 AFM 측정 결과이다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 사용한 Fe 촉매가 존재하는 크기는 $2\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 이지만 성장된 탄소나노튜브의 숫자는 아주 적고 두 금속에 연결된 튜브는 하나만 연결되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제작한 Fe 박막을 촉매로 하여 탄소나노튜브를 성장할 경우, 트랜지스터와 같은 나노전자 소자에서 선택적인 영역에서만 튜브를 성장시

켜 응용할 수 있음을 보여주고 있다.



[그림 6] 전극에 연결된 탄소나노튜브의 SEM과 AFM 사진

4. 결론

본 연구에서는 전극이 존재하는 선택적 영역에서 반도체 성질을 갖는 탄소나노튜브를 합성하기 위해, 촉매의 구조 및 형태가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 연구하였다. CVD 방법으로 Fe와 Mo 전이 금속을 알루미늄 나노 입자속에 삽입한 액상형태의 촉매구조와 박막형태의 나노 덩어리 Fe 금속박막을 증착한 후 실리콘 산화막(SiO_2/Si) 기판에 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 에틸렌(C_2H_4)가스를 사용하여 디바이스 사이에 정렬된 탄소나노튜브를 합성 연구를 수행 하였다.

연구 결과 알루미늄 나노입자를 이용한 경우 탄소나노튜브의 성장은 잘 일어났지만 전극 사이에 많은 탄소나노튜브가 연결되어 디바이스에 응용하기 어려웠고 Fe 박막을 촉매로 사용한 경우 탄소나노튜브의 성장 및 개수 조절이 용이하여 트랜지스터 및 센서와 같은 나노 전자소자에 선택적인 영역에서만 튜브를 성장시켜 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", nature, vol. 354, p. 56

- (1991)
- [2] Shoushan Fan, Michael G. Chapline, Nathan. R. Franklin, Thomas W. Tomblor, Alan M. Cassell, and Hongji Dai, "self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", science, vol. 238. p. 512 (1999)
- [3] Fuminori Ito, Yoshinori Tomihari, Yuko Okada, Kauzo konuma, and Akihiko Okamoto, "carbon-nanotube -based triode-field-emission displays using gated emitter structure", IEEE, vol. 22, p. 426 (2001)
- [4] Philip G. Collin, Michael S. Arnold, and Phaedon Avouris, "Engineering carbon naotubes and nanotube circuits using electrical breakdown", science, vol. 292, p. 706 (2001)
- [5] Walt A, A. chatelaim, and D. Ugarte, "A carbon nanotube field emmission electro source", science, vol. 270, p. 1179 (1995)
- [6] Tatikawa H, Yatsuki M, sakakibara T, and Itoh S, "Carbon nanotube in cathodic vaccum arc discharge", JAP, vol. 33 No. 7, p. 826 (2000)
- [7] Puzetzky A, Geohegan D, fan X, and pennycook S, "In situ imaging and spectroscopy of single wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization", APL, vol. 76, no. 2, p. 182 (2000)
- [8] S. H. tsai, F. K. Chiang, T. G. tsai, F. S. Shieu, and H. C. Shih, "Synthesis and charaterization of the hydrogented amorphous carbon nanotube by electron cyclotron resonance excitation", Thin solid films vol. 366, p. 11 (2000)
- [9] J. I. B. Wilson, N. Scheerbaum, S. karim, N. Polwart, P. John, Y. fan, and A. G. Fitzgerald, "Low temperature plasma chemical vapour deposition of carbon nanotubes", Diamond and Related Materials, vol. 11, p. 918 (2002)
- [10] Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, and M. B. Yu, "Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD", Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 61, p. 1179 (2000)
- 박용욱
1999년 연세대학교 공과대학 전기공학과 (공학박사)
2000년 ~ 현재 남서울대학교 전자공학과 조교수
주관심 분야 : 압전 디바이스, 나노 디바이스, 가스 센서
- 이승대
1999년 단국대학교 대학원 전자공학과 (공학박사)
1995년 ~ 현재 남서울대학교 전자공학과 부교수
주관심 분야 : 초고주파 통신, 이동통신, 채널 모델링