

마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장특성

Growth of Carbon Nanotubes by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

최성현¹, 이재형^{1,a}

(Sung-Hun Choi¹ and Jae-Hyeoung Lee^{1,a})

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were grown with a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) method, which has been regarded as one of the most promising candidates for the synthesis of CNTs due to the vertical alignment, the low temperature and the large area growth. MPECVD used methane (CH₄) and hydrogen (H₂) gas for the growth of CNTs. 10 nm thick Ni catalytic layer were deposited on the Ti coated Si substrate by RF magnetron sputtering method. In this work, the pretreatment was that the Ni catalytic layer in different microwave power (600, 700, and 800 W). After that, CNTs deposited on different pressures (8, 12, 16, and 24 Torr) and grown same microwave power (800 W). SEM (Scanning electron microscopy) images showed Ni catalytic layer diameter and density variations were dependent with their pretreatment conditions. Raman spectroscopy of CNTs shows that I_D/I_G ratios and G-peak positions vary with pretreatment conditions.

Key Words : Carbon nanotubes, Pretreatment, Micorwave plasma CVD, Pressure

1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 1991년에 S. Iijima박사가 처음 발견한 이후, 뛰어난 기계적, 전기적, 물리적 성질로 인해 많은 과학자들이 합성과 응용 연구를 하고 있다[1-3]. 이러한 유용한 특성은 전계방출소자, 2차전지, 초고집적 캐패시터, 트랜지스터 등의, 다양한 분야의 응용을 위한 좋은 대안으로 연구되고 있다.

현재 가장 주목 받고 있는 분야로는 전계방출소자에 대한 응용이다. 기존의 Mo, Si 등의 금속 팁(tip) 보다 효율 및 안정성이 뛰어나며 전기전도성

이 높아 차세대 디스플레이 방식인 FED(field emission display)의 전계방출소자로 연구되고 있다. 이러한 응용을 위해서 탄소나노튜브의 밀도, 길이, 직경의 조절이 요구된다.

탄소나노튜브의 합성방법으로는 아크방전, 레이저 증착법, 열분해 합성법, 그리고 화학기상증착법이 있다[5,6]. 이러한 합성법 중에서 화학기상증착법은 탄소나노튜브의 구조 즉 직경, 길이, 결합형태 조절에서 다른 합성법에 비해 상대적으로 유리하다.

화학기상합성법에서는 탄소나노튜브가 성장을 위한 금속 촉매층의 전처리가 가능하다. 금속 촉매층에 대한 전처리는 탄소나노튜브가 성장하는데 있어서 영향을 미친다[7-9]. 그리고 탄소나노튜브 합성시의 조건들은 탄소나노튜브의 구조를 직접적으로 조절 가능하다[10,11].

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마 화학기상증착법(Microwave plasma enhanced chemical vapor

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)
a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2005. 11. 1
1차 심사 : 2005. 11. 15
2차 심사 : 2006. 3. 28
심사완료 : 2006. 5. 4

depositor, MPECVD)을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브의 성장 전 촉매층을 수소플라즈마를 통하여 전처리하였다. 그리고 전처리된 Ni 촉매층에 탄소나노튜브의 성장시키면서 그에 따른 성장모습을 관찰했다. 또한 탄소나노튜브의 합성 시 압력에 따른 성장구조와 형태를 연구하였다.

2. 실험

탄소나노튜브의 합성을 위해 사용한 기판은 버퍼층으로 Ti 를 사용하였고 Ni 을 탄소나노튜브를 위한 촉매로 사용하였다. 각각 20 nm 와 10 nm 로 스퍼터를 이용하여 Si 웨이퍼에 증착하였다.

탄소나노튜브의 합성방법으로는 MPECVD을 이용하였고 그림 1은 본 실험에 사용한 MPECVD의 개략도를 나타낸 것이다.

실험 절차는 먼저 반응로 내 압력을 로타리 펌프를 이용하여 10^{-3} Torr 이하로 낮춘 후 반응로 내에 압력을 16 Torr로 수소가스를 이용하여 만들어 주었다. 이 때 그래파이트 코일을 사용하여 기판을 가열하였다. 기판 온도가 600 °C 가 되었을 때 마이크로파를 사용하여 플라즈마를 발생시켰으며 마이크로파는 2.45 GHz 대의 주파수를 사용하고 최대 전력은 1.5 kW 이다. 마이크로파 전력은 600, 700, 800 W 변화시키며 실험하였다. 이 과정에서 Ni 금속촉매층은 플라즈마에 의해 분해된 수소가스를 통해 전처리가 된다. 이를 3 분간 지속한 후 메탄 10 sccm 과 수소 80 sccm 을 동시에 반응로 내로 흘려보냈고 이 때 압력은 8, 12, 16, 24 Torr

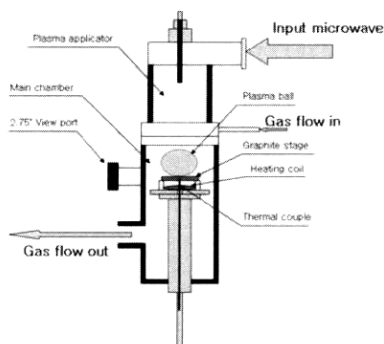


그림 1. 마이크로파 플라즈마 화학기상증착기의 개요도.

Fig. 1. Image and schematic of MPECVD.

를 유지 하였다. 5분 동안 반응로내의 압력을 유지하며 메탄과 수소가스의 혼합이 안정화 되도록 기다린 후 플라즈마를 발생시켜서 탄소나노튜브를 5분 동안 성장시켰다.

촉매층과 탄소나노튜브의 미세구조는 Field Emission Scanning Electronic Microscope (FE-SEM, Jeol JSM-6700F)과 High Resolution Transmission Scanning Electronic Microscope (HRTEM, JEOL 300 kV)를 이용하여 관찰하였다. 탄소나노튜브의 구조에 대해서는 RAMAN(RS, Jasco MRS-3000)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전처리

수소플라즈마에 의한 전처리 조건은 마이크로파의 전력을 600, 700, 그리고 800 W 로 변화시켰고 반응로내의 압력은 16 Torr이며 기판 온도는 600 °C로 고정하여 실험하였다. 그림 2에서 플라즈마 전력이 증가함에 따라 촉매층인 Ni 의 미세구조 및 입자크기의 변화를 관찰 할 수 있다. 마이크로파 전력이 600 W 에서 도메인의 직경이 약 40 nm 정도로 이루고 매우 높은 밀도로 구성되어 있음을 알 수 있으며 800 W 에서 전처리한 후 미세

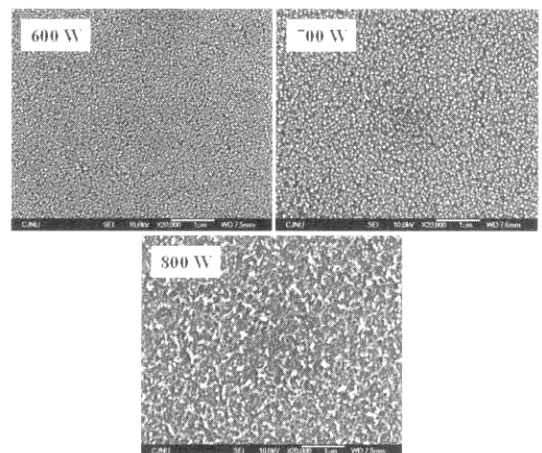


그림 2. 전처리 전력에 따른 Ni 촉매층의 표면 SEM 사진.

Fig. 2. SEM images of pre-treated Ni catalyst layer as a function of pretreatment microwave power.

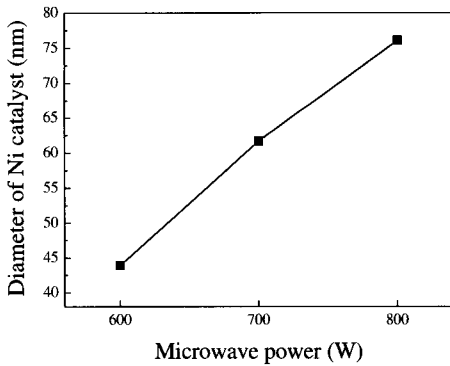


그림 3. 전처리 전력에 따른 Ni 촉매층 입자 크기의 변화.

Fig. 3. Diameters of Ni catalyst layer as a function of pretreatment microwave power.

구조 사진의 경우 Ni 금속 입자들이 서로 연결된 모습을 보인다. 이는 Ni 금속입자가 플라즈마 에너지에 의해서 녹아서 이루어진 모습으로 확인된다 [13]. 전력이 높아짐에 따라 그림 3에서 볼 수 있듯이 촉매층 입자 크기가 커지고 밀도는 낮아짐을 확인할 수 있다.

그림 4는 전처리 전력변화에 따른 탄소나노튜브의 성장모습을 표면에서 관찰한 SEM 사진이다. 성장조건은 800 W 전력에 16 Torr의 압력으로 실험하였다. 전처리 전력이 600 W에서는 탄소나노튜브는 보이지 않고 비정질상의 탄소입자들만이 보여진다. 그러나 전처리 파워가 높아질수록 탄소나노튜브의 밀도가 상승하여지고 상대적으로 비정질상의 탄소입자들의 수가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 사진에서 관찰된 탄소나노튜브의 직경은 40 - 80 nm 이고 길이는 수 μm 에 이른다.

그림 5는 성장된 탄소나노튜브의 라만 분석(파장: 532.01 nm, 레이저 전력: 3.5 mW)이다. 모든 샘플은 1300 cm^{-1} 대의 D 밴드 피크와 1550 cm^{-1} 대의 G 밴드 피크를 보여준다. 이는 성장된 탄소나노튜브들이 다중벽 구조의 탄소나노튜브임을 알 수 있다[12]. 이 사실은 MPECVD에서는 다중벽 구조의 탄소나노튜브가 성장된다는 이전의 연구와 일치한다[14]. 그리고 전처리 파워에 따라서 라만 특성의 강도가 높아짐을 알 수 있다.

D 밴드는 비정질상 탄소를 나타내거나 그래파이트 층의 결함이나 튜브의 끝부분을 의미한다 [15-17]. D 밴드의 피크는 G밴드의 피크보다 모든

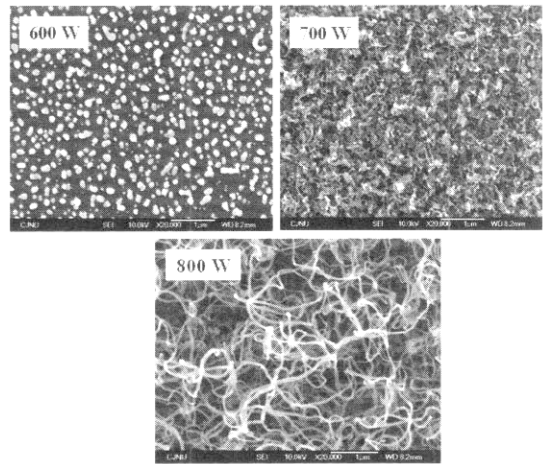


그림 4. 전처리 전력에 따른 탄소나노튜브의 성장 SEM 사진.

Fig. 4. SEM images of carbon nanotubes as a function of pretreatment microwave power during 3 minutes.

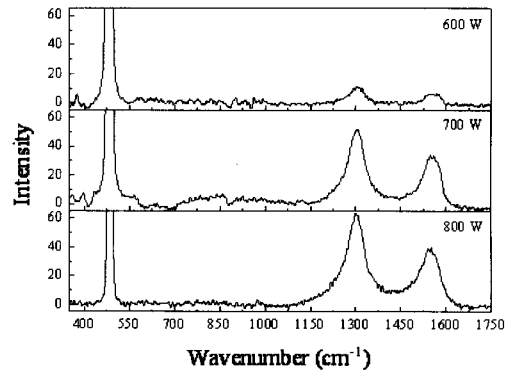


그림 5. 전처리 전력에 따라 성장된 탄소나노튜브의 라만분석.

Fig. 5. Raman Spectra of carbon nanotubes as a function of pretreatment microwave power.

샘플에서 더 높게 나타났고 이는 탄소나노튜브 상에 많은 비정질 탄소 덩어리와 조각들이 많이 있다는 것을 말한다.

3.2 CNTs 성장

그림 6은 각기 다른 압력 조건에서 합성한 탄소나노튜브의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다.

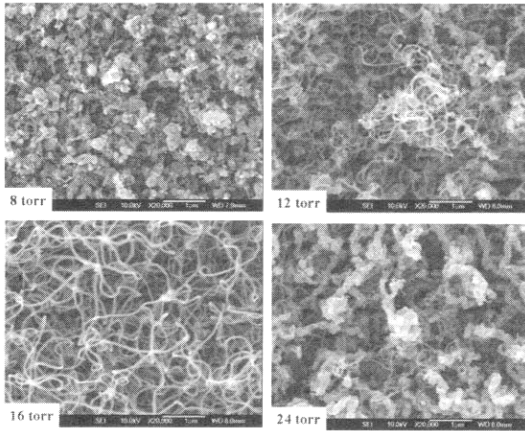


그림 6. 성장압력에 따른 탄소나노튜브의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM images of CNTs as a function of deposition working pressure.

성장압력이 증가 할수록 나타난 탄소나노튜브의 직경이 커짐을 알 수 있다. 또 8 Torr 이하의 압력에서는 튜브의 성장이 힘들며 12와 16 Torr 압력에서 실험한 튜브의 직경은 각각 40 ± 8 nm와 60 ± 12 nm로 나타난다. 이는 높은 압력에서 실험 하였을 경우 튜브의 성장에 필요한 탄소원자의 수가 늘어남에 따라 동일한 시간에 성장되는 튜브임에도 불구하고 직경이 커지는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 기존의 연구에서도 나타나지는데 압력이 높으면 길이 성장은 줄어들고 탄소나노튜브의 직경이 증가한다고 보고된바 있다[13]. 24 Torr 이상에서는 탄소나노튜브의 성장이 원활히 이루어지지 않는 것으로 확인되는데 이는 공급되는 에너지의 양에 비해서 많은 탄소원자가 공급되어 도리어 성장에 방해가 되는 것으로 보여진다.

성장된 탄소나노튜브의 경우 여러 개가 하나의 부분에서 뭉쳐서 성장된 모습이 관찰된다. 전처리 후 직경이 100 nm 이상의 금속 도메인으로부터 여러 개의 탄소나노튜브가 동시에 성장된 모습이며 이러한 성장을 보이기 위해서는 Tip growth 모델이 아닌 기존의 base-root growth 모델을 가져야 한다. 또한 이러한 Base-root growth 모델은 MPECVD에서 합성한 탄소나노튜브의 결과와 동일하다[19,20].

그림 7은 다른 성장 압력 상에서의 성장된 탄소나노튜브의 라만 분석이며 이때 전력은 800 W 조

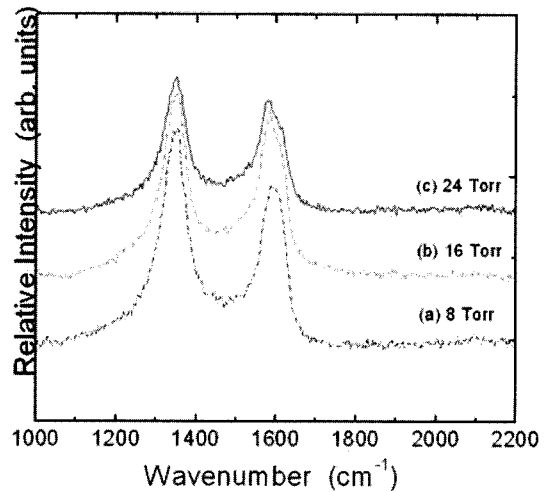


그림 7. 성장압력에 따른 탄소나노튜브의 라만 분석.

Fig. 7. Raman spectra of CNTs as a function of deposition working pressure.

건으로 고정하여 실험하였다. 다른 압력에 비해서 16 Torr에서 성장된 탄소나노튜브의 G 밴드가 높게 나타난다는 것이 확인된다. 8 Torr와 24 Torr에서 D밴드가 높게 나타나며 이는 비정질 탄소입자가 많이 관찰되었던 SEM 사진과 동일한 결과를 보여준다.

D 밴드와 G 밴드의 강도 비율을 정리하여 보면 I_D 와 I_G 비율이 증가 할수록 탄소 구조에서 sp^3 와 sp^2 결합이 감소하는 것을 나타낸다[18]. I_D 와 I_G 비율은 16 Torr에서 1.13 이고 8 Torr 와 24 Torr에서는 그보다 높은 수치인 1.35 와 1.22 를 보여준다.

그림 8은 성장한 탄소나노튜브의 TEM 사진과 EDS 분석이다. (a)는 탄소나노튜브의 중앙부분을 보여 주고 있으며 (b)는 탄소나노튜브의 Tip 부분에 있는 금속과 탄소층을 보여준다. 두 사진 모두에서 결합부분이 보이는데 이는 RAMAN 분석에서 성장한 탄소나노튜브의 결합을 확인하였던 것과 동일한 결과를 보여준다. 여러개의 탄소층이 Ni 금속 입자를 둘러싸고 있는 형태가 보이므로 성장한 탄소나노튜브가 다중벽 구조임을 알 수 있다.

(b)의 EDS 분석을 보면 촉매층으로 사용한 금속이 탄소나노튜브의 Tip 부분에서 존재하는 것을 알 수 있다. 기존의 연구에서도 동일한 결과를 보여준다[21].

감사의 글

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-003-D00113).

참고 문헌

- [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] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, "Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 2367, 2000.
- [8] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N.

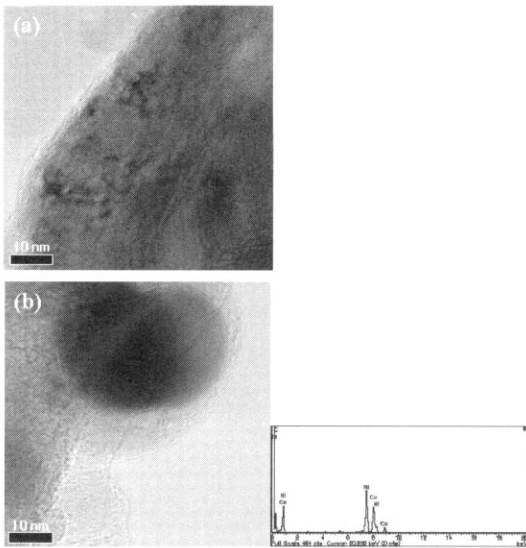


그림 8. 탄소나노튜브의 TEM 사진.
Fig. 8. TEM image of carbon nanotubes.

4. 결론

MPECVD 방법을 사용하여 Ni 촉매 금속층 상에서의 탄소나노튜브의 성장 특성을 실험하였다. 전처리후의 Ni 금속층의 표면 SEM사진에서 전처리 파워의 증가에 따라서 Ni 촉매 크기가 커졌다. 전처리 전력이 800 W에서 성장된 탄소나노튜브의 직경은 40~80 nm 에 이르렀고 길이는 수 μm 에 이르렀다는 것은 SEM 사진을 통하여서 관찰 가능했다. 이로 인하여 MPECVD 상에서 탄소나노튜브를 합성할 경우 전처리과정의 필요성을 확인할 수 있었으며 전처리 과정상에서의 전력의 크기는 기판표면 상태에 영향을 미치고 나아가서 탄소나노튜브의 성장에도 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

14~20 Torr 사이의 압력에서 탄소나노튜브의 성장이 이루어졌으며 특히 16 torr의 경우 성장이 가장 원활하게 이루어진 것을 확인하였다. 탄소나노튜브의 성장시 공급되는 탄소원자의 양을 조절하는 방법으로 압력을 조절하였고 이는 성장에 영향을 미쳤으며 라만분석을 통해 봤을때 구조적으로도 영향을 미치는 것으로 알 수 있었다.

MPECVD를 사용하여 탄소나노튜브를 성장할 경우 기판 표면의 금속층의 표면 미세구조와 합성시의 압력이 탄소나노튜브 합성에 높은 영향을 미치는 것을 결론적으로 확인할 수 있었다.

- Provencio, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass", *Science*, Vol. 282, p. 1105, 1998.
- [9] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, W. S. Kim, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Y. G. Choi, and S. C. Yu, "Synthesis of uniformly distributed carbon nanotubes on a large area of Si substrates by thermal chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 1721, 1999.
- [10] X. Ma, E. Wang, W. Zhou, D. A. Jefferson, J. Chen, S. Deng, N. Xu, and J. Yuan, "Polymerized carbon nanobells and their field-emission properties", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 3105, 1999.
- [11] X. Ma and E. G. Wang, "CN_x/carbon nanotube junctions synthesized by microwave chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 978, 2001.
- [12] Y. Ouyang and Y. Fang, "Temperature dependence of the raman spectra of carbon nanotubes with 1064 nm excitation", *Physica E*, Vol. 24, p. 222, 2004.
- [13] B. B. Wang, S. I. Lee, X. Z. Xu, S. H. Choi, H. Yan, B. Zhang, and W. Hao, "Effects of the pressure on growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament CVD at low substrate temperature", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 236, p. 6, 2004.
- [14] C. M. Hsu, C. H. Lin, H. J. Lai, and C. T. Kuo, "Root growth of multi-wall carbon nanotubes by MPCVD", *Thin Solid film*, Vol. 471, p. 140, 2005.
- [15] 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.
- [16] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite", *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p. 1126, 1970.
- [17] 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.
- [18] Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, "Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 18, p. 1864, 2000.
- [19] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Akamatsu, "Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, p. 6464, 1988.
- [20] M. Meyyappan, "Carbon Nanotubes Science And Application", CRC press, p. 110, 2005.
- [21] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Kodaira, K. Kawaguchi, K. Terashima, and N. Koshizaki, "Effect of plasma conditions on fabrication of multi-walled carbon nanotubes grown perpendicularly on Hastelloy C276®", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 14, p. 11, 2005.