

반응가스의 변화에 따른 탄소나노월의 성장 및 저항 특성

김성윤¹, 이상준¹, 최원석^{1,a}, 정연호², 임동건³

¹ 국립한밭대학교 전기공학과

² 국립한밭대학교 전자제어공학과

³ 한국교통대학교 전자공학과

Growth and Resistance Properties of Carbon Nanowall According to the Variation of Reaction Gas

Sung Yun Kim¹, Sangjoon Lee¹, Won Seok Choi^{1,a}, Yeun-Ho Jung², and Dong-Gun Lim³

¹ Department of Electrical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

² Department of Electronic and Control Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

³ Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received March 10, 2014; Revised March 23, 2014; Accepted March 24, 2014)

Abstract: Graphite electrodes are used for secondary batteries, fuel cells, and super capacitors. Research is underway to increase the reaction area of graphite electrodes. In this study, we have investigated the growth properties of carbon nanowall (CNW) according to the ingredient of gas. Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) system was used to grow CNW on Si substrate with a variety of the reaction gas. The planar and vertical growth conditions of the grown CNWs according to the ingredient of the gas were characterized by a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The electrical characteristics of CNWs were analyzed using a 4-point probe.

Keywords: Carbon nanowall, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Reaction gas ratios

1. 서 론

다이아몬드와 흑연은 동일한 탄소 원자로만 구성되어 있으나 성질이 다른 동소체이다. 이는 결합방식의 차이로 인한 것으로, 다이아몬드는 강한 충격을 받아도 원자의 결합이 분리되지 않는다. 그러나 흑연은

작은 충격을 받아도 분자 단위로 결합이 분리된다. 흑연의 결합력이 약한 특성으로 인해 많은 연구가 진행되었고, 이로 인하여 풀러렌 (fullerene), 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT), 그래핀 (graphene) 등의 새로운 물질들이 발견되었다 [1-3]. 그 중에서 탄소나노월 (carbon nanowall, CNW)은 화학적으로 매우 안정적이고 기계적 강도가 우수하다 [4,5]. 또한, 촉매 없이 기관 위에 직접 성장이 가능하다. 또한 공정시간이 짧아 대량생산이 가능하다. CNW은 탄소 원자들을 겹겹이 세워놓은 형태의 구조이기에 반응 면적이 매우 넓은 장점을 가진다 [6].

a. Corresponding author: wschoi@hanbat.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

CNW의 합성에는 화학기상증착 (chemical vapor deposition; CVD) 방식이 주로 사용된다. 그 중 microwave plasma [7] 방식과 RF (radio frequency) inductively coupled plasma [8] 방식이 대표적이다. 공정에 따라 CNW의 성장 특성이 바뀌기 때문에 각각의 활용 분야에 따른 공정조건 확보가 요구된다. 본 연구에서는 MPECVD (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법을 사용하여 CNW를 합성하였다. 반응가스로는 메탄 (CH_4)을 주가스로 사용하고, 보조가스로 수소 (H_2), 아르곤 (Ar), 그리고 질소 (N_2)를 별도로 주입하여 실리콘 (Si) 기판 위에 CNW를 합성하였다. 또한 수소와 아르곤을 메탄가스와 함께 반응가스로 사용하여 CNW의 성장변화 및 저항 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

MPECVD (Woosin CryoVac)를 사용하여 p-type Si (100) 기판 위에 CNW를 합성하였다. 합성에 앞서 기판은 TCE (trichloroethylene), 아세톤, 메탄올, DI water에서 각각 10분 간 초음파 세척 후 DI water와 10:1의 비율로 희석된 불산 용액에서 45초 간 처리하여 실리콘 기판 표면의 자연 산화 막을 제거하였다. CNW 합성을 위해 반응기 진공도는 10^{-5} Torr 이하까지 배기 후 메탄과 보조가스 (수소, 아르곤, 질소)의 총 주입량을 45 sccm으로 고정하여 유입시켰다. 여기서 반응기 안의 진공도는 10^{-2} Torr로 유지시키고 마이크로웨이브 전력은 1,000 W, 온도는 800°C 에서 20분간 실시하였다. 그리고 합성 후 온도를 200°C 이하까지 낮추고 반응기 내 진공도를 10^{-5} Torr로 유지하여 냉각시켰다.

표 1에서 보는 것처럼 본 연구에 사용한 반응가스의 종류에 따른 시편들을 정리하였다. 합성된 CNW의 특성을 확인하기 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi, S-4800)을 사용하여 CNW의 두께와 표면 상태를 조사하였으며, energy dispersive spectroscopy (EDS)를 통해 성분 분석을 수행하였다. 또한, sheet resistance를 측정하기 위해 4-point probe (CMT-100MP, Advanced Instrument Technology)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 CNW의 표면 형상, 미세 구조, 그리고 단면

Table 1. Process conditions according to the flow ratios of reaction gases for the growth of CNWs.

Reaction gas	Flow rate (sccm)
CH_4	45
$\text{CH}_4 + \text{H}_2$	30, 15
$\text{CH}_4 + \text{Ar}$	30, 15
$\text{CH}_4 + \text{N}_2$	30, 15
$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$	30, 5, 10
$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$	30, 10, 5

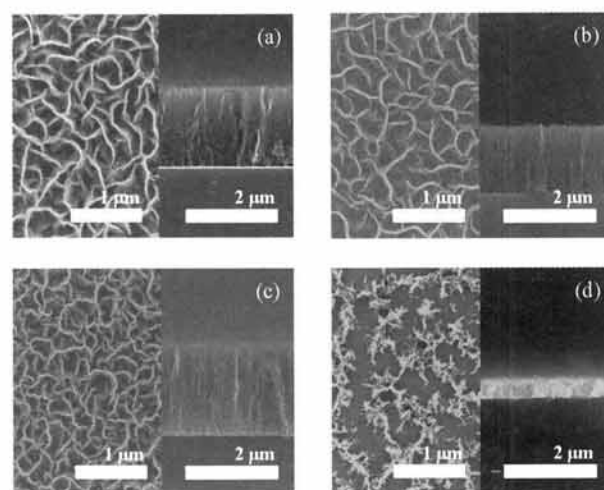


Fig. 1. SEM images of CNWs according to the reaction gas. (a) CH_4 , (b) $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, (c) $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, and (d) $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

의 두께를 관찰하기 위해 FE-SEM을 사용하였다. 그림 1은 반응가스 종류에 따른 CNW의 FE-SEM을 실시한 사진이다. 이를 바탕으로 측정된 CNW의 높이를 그림 2에 정리하였다.

그림 1(a)는 반응가스로 (보조가스 없이) 메탄만 주입하여 합성시킨 CNW이다. 보조가스 없이 메탄으로만 성장되었기 때문에 wall의 모양이 일정치가 않았고 거칠었다. 이때 CNW의 길이는 약 $1.7 \mu\text{m}$ 로 잘 성장하였다. 그림 1(b)는 보조가스로 수소를 주입한 경우이며, 이때 표면 모양은 보조가스를 주입하지 않았던 CNW (그림 1(a))과 모양이 유사하게 성장되었지만 보다 더 부드럽게 성장된 것을 관찰할 수 있다. 그러나 높이는 $1.5 \mu\text{m}$ 로 감소하였다. 또한, 보조가스로 아르곤을 주입한 경우 CNW의 높이가 $1.9 \mu\text{m}$ 로 급격하게 성장되었다. 이는 wall이 밀집되어 수직 성장하여 성장률

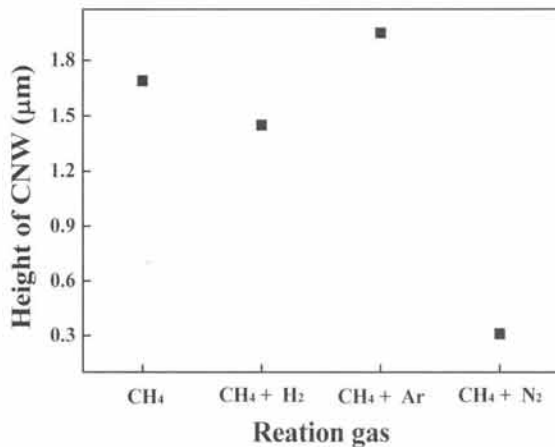


Fig. 2. Height of CNW according to the reaction gas.

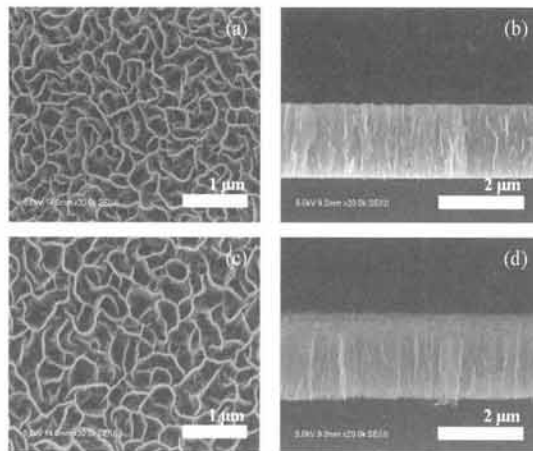


Fig. 3. SEM images of CNWs according to the flowing hydrogen to argon gas ratios. (a) 1:2 surface image, (b) 1:2 cross-sectional image, (c) 2:1 surface image, and (d) 2:1 cross-sectional image.

이 증가한 영향으로 판단된다. 그러나 보조가스로 질소를 주입한 경우는 그림 1(d)에서 보는 것처럼 일반적인 CNW로 합성되지 않았다. 높이 또한 0.3 μm로 다른 경우에 비해 매우 작았다. 이는 질소 가스가 CNW의 기본 구성 물질인 탄소가 메탄가스로부터 분해되는 것을 방해하고 오히려 표면을 에칭하여 CNW가 정상적으로 합성되지 않는 것으로 판단된다. 이 분석을 통해 반응가스로 메탄을 보조가스 없이 사용하는 것 보다 보조가스로 수소나 아르곤을 주입하여 합성하는 것이 CNW 성장에 도움이 되며, 보조가스로 질소를 사용하는 경우에는 오히려 성장에 방해가 되는 것을 실험적으로 확인하였다.

Table 2. Resistance of CNW according to the reaction gas.

Reaction gas	Sheet resistance (ohm/sq)	Resistance (ohm)
CH ₄	408.4	97.4
CH ₄ +H ₂	1238.6	277.0
CH ₄ +Ar	554.9	124.7
CH ₄ +N ₂	225.0	50.6
CH ₄ +(H ₂ +Ar) (1:2)	680.0	151.2
CH ₄ +(H ₂ +Ar) (2:1)	1453.6	326.4

그림 3은 메탄가스에 수소 가스와 아르곤 가스를 혼합하여 합성한 CNW의 표면과 단면의 SEM 사진이다. 이전의 결과와 비교했을 때 CNW의 wall의 모양이 잘 형성되었으며 높이는 1.65 μm 내외로 수소와 아르곤을 각각 메탄가스와 별도로 혼합하여 성장시킨 CNWs에 비해 중간정도의 크기로 성장하였다. 수소와 아르곤 가스의 혼합이 수소의 함량이 높은 경우에는 wall의 넓이가 넓었으며 아르곤의 함량이 높은 경우에는 약간 더 길게 성장되었다.

합성된 CNW의 전기적 특성을 관찰하기 위해서 4-point probe를 이용하여 면저항 및 저항을 측정하였으며, 이를 표 2에 나타내었다. CNW가 합성되지 않았던 질소의 경우 225 ohm/sq으로 전체 샘플 중에 가장 낮았다. 이는 기본적으로 CNW가 합성이 될수록 저항이 증가하는 것으로 판단된다. 보조가스를 주입하지 않을 경우의 CNW는 408.4 ohm/sq로 합성이 되지 않았던 질소의 경우보다 약간 증가하였다. 그러나 보조가스로 수소 가스를 주입하는 경우, 면저항이 1238.6 ohm/sq으로 보조가스를 주입하지 않았던 CNW보다 약 800 ohm/sq 가량 증가하였다. 수소 가스에 비해 저항 상승폭은 적었지만, 아르곤 가스 역시 554.9 ohm/sq으로 약 150 ohm/sq 증가하였다. 아르곤과 수소 가스를 혼합하여 합성한 CNWs의 경우 아르곤 가스가 비율이 높았던 CNW는 680 ohm/sq 이었고, 수소 가스 비율이 높았던 CNW는 1453.6 ohm/sq으로 전보다 약 2배가 증가되었다. 이를 통해서 CNW의 합성에 수소와 아르곤 가스를 주입하면 면저항과 저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 수소 가스는 저항을 대폭 증가시켰으며, 수소와 아르곤 가스를 혼합하였을 경우에도 수소 가스의 비율이 높으면 동일한 효과를 나타냈다. 따라서 본 연구를

Table 3. EDS analysis of CNW according to the reaction gas.

Reaction gas	Elements (%)			
	Weight		Atomic	
	Si	C	Si	C
CH ₄	22.32	77.68	10.94	89.06
CH ₄ +N ₂	72.73	27.27	53.29	46.71
CH ₄ +H ₂	48.60	51.40	28.79	71.21
CH ₄ +Ar	39.09	60.91	21.53	78.47
CH ₄ +(H ₂ +Ar) (1:2)	54.68	45.32	34.04	65.96
CH ₄ +(H ₂ +Ar) (2:1)	46.56	53.44	27.14	72.86

통해 수소 가스가 CNW의 성장에는 큰 도움은 되지 않, 저항이 대폭 증가하므로 CNW를 전기전자 소자의 전극에 활용하기 위해서는 수소 가스와 아르곤 가스를 혼합하여 (아르곤 가스 비율이 높은 상태로) CNW를 합성해야 하는 것을 확인할 수 있었다.

표 3은 보조가스의 종류에 따라 합성된 CNW의 EDS분석 결과를 나타낸 것이다. 앞서 SEM 분석을 통해 보조가스를 주입하지 않고 메탄가스만으로 합성한 CNW의 높이는 보조가스로 아르곤을 사용한 CNW보다 낮았지만 EDS 분석 결과 탄소의 함량이 높았다. 이는 주 가사인 메탄의 함량이 높음으로 인하여 (45 sccm) 생긴 결과로 판단되어 진다. 질소 가스의 경우 합성이 잘 되지 않았기 때문에 탄소의 함량의 잘 합성된 CNW보다 적었다. 수소 가스와 아르곤 가스를 각각 메탄가스와 별도로 혼합한 경우 아르곤 가스를 사용한 CNW의 탄소 함량이 10% 증가하였다. 단 수소 가스와 아르곤 가스를 혼합한 경우에는 수소 가스가 많은 경우 탄소의 함량이 더 높았다. 또한, 분석된 결과를 보면 탄소와 기판을 구성하는 실리콘 (Si) 이외의 성분이 측정되지 않아 CNW이 순수한 탄소 물질임을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 MPECVD 장비를 사용하였으며, 반응가스로는 메탄을 주가스, 수소, 아르곤 그리고 질소를 보조가스로 사용하여 실리콘 기판 위에 CNW를 합성하였다.

또한, 수소와 아르곤을 메탄가스와 함께 반응가스로 사용하여 CNW의 성장 변화 및 저항 특성을 관찰하였다. FE-SEM 분석을 통해서 탄소의 주원료가 되는 메탄을 보조가스 없이 사용하는 것보다 수소나 아르곤을 주입하는 경우 합성이 더 잘되는 것을 확인하였고, 질소 가스는 CNW의 성장에 악영향을 끼치는 것을 확인하였다. 그리고 수소와 아르곤을 메탄가스와 함께 반응가스로 사용한 경우 수소함량이 높은 경우 wall의 넓이가 넓었고, 아르곤의 함량이 높은 경우 약간 더 길게 성장되었다. 면저항을 측정한 결과 수소 가스 첨가가 CNW의 성장에 도움이 되지만, 저항이 증감되는 것을 확인하였다. 본 논문에서 연구된 CNW를 전기전자 소자의 전극으로 활용하기 위해서는 수소 가스와 아르곤 가스를 혼합하여 (아르곤 가스 비율이 높은 상태로) CNW를 합성해야 함을 실험적으로 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2013년 한밭대학교 연구년제의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. Smalley, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Griforieva, and A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
- [4] Y. H. Wu, P. W. Qiao, T. C. Chong, and Z. X. Shen, *Adv. Mater.*, 14, 64 (2002).
- [5] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, and L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A*, 69, 255 (1999).
- [6] C. H. Jin, J. Y. Wang, Q. Chen, and L. M. Peng, *J. Phys. Chem.*, 110, 5423 (2006).
- [7] A. T. H. Chuang, J. Robertson, B. O. Boskovic, and K. K. K. Koziol, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 123107 (2007).
- [8] J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Manos, and B. C. Holloway, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1265 (2004).