

Ni 촉매층의 두께가 탄소나노튜브의 성장 형태에 미치는 영향

김정태¹ · 박용섭¹ · 김형진¹ · 최은창¹ · 홍병유^{1,2*}

¹성균관대학교 정보통신공학부, 수원 440-746

²성균관대학교 플라즈마응용표면기술연구센터, 수원 440-746

(2007년 2월 8일 받음)

본 연구에서는 탄소나노튜브의 성장특성을 결정짓는 여러 요소 중 한가지인 촉매층 두께의 변화에 따라서 형성되어지는 탄소나노튜브의 형태 변화를 관찰하였다. Ni 촉매층은 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였으며, Ni 촉매층의 두께는 20~80 nm의 범위에서 설정하였다. 두께에 따른 Ni 촉매층 기판을 hot-filament 플라즈마 화학기상 증착(HF-PECVD) 장치를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였으며, 성장되어진 탄소나노튜브의 성분분석은 에너지 분산형 X-선 측정기(EDS)를 통해 분석하였고, 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 분석과 전계방사 주사전자현미경(FESEM) 분석을 통해 성장된 탄소나노튜브 성장 형태를 관찰하였다. 그 결과로써, 고배율 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해서 탄소나노튜브는 내부가 비어있으며, 다중벽으로 구성되어 있는 것을 관찰하였고, 탄소나노튜브 상부에 니켈 금속이 포함된 것을 확인하였다. 이것은 분산형 X-선 측정을 통해 탄소나노튜브의 구성성분이 접착층인 Ti, 촉매층인 Ni 그리고 탄소(C)로 이루어졌음을 다시한번 확인하였으며, 성장형태에서도 알 수 있듯이 탄소나노튜브 성장 전에 행해지는 전처리인 촉매층의 입자를 변화시키고 변화된 촉매층의 표면은 다른 형태의 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있었다. 결과적으로, 40 nm의 촉매층을 지니는 기판에서 가장 좋은 형태를 나타내는 탄소 나노나노튜브가 성장되었음을 알 수 있다.

주제어 : Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법, 탄소나노튜브, 촉매, 투과전자현미경

I. 서 론

1991년 Iijima박사가 전기 방전법으로 최초로 발견된 탄소나노튜브(CNTs, Carbon nanotubes)는 높은 전기전도도, 열전도 효율, 강한 기계적 강도 등의 우수한 특성을 가지며, 다양한 구조는 탄소나노튜브의 물리적, 전기적으로 다양한 성질을 지니게 하여 여러분야에서 많은 관심을 받고 있다 [1-3]. 특히, FED(Field Emission Display), 극미세 전자 스위칭 소자, SET(Single Electron Transistor), AFM(Atomic Force Microscope) tip, 화학 센서등 여러 응용 분야로 많은 연구가 진행되고 있다 [4-6].

탄소나노튜브는 흑연 격자가 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 구조를 가지고 있으며, 이 흑연 면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다. 탄소나노튜브는 크게 말려있는 벽의 수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs, single-wall nanotubes)와 다중벽 탄소나노튜브(MWNTs, multiwalled nanotubes)로 구분되며, 수십 nm급의 직경을 가지며 짧게는 수백 nm에서 길게는 mm급까지 다양한 성장 길이를 가지고 있다.

탄소나노튜브는 여러 가지 다양한 방법으로 합성되고 있는데, Arc (DC-AC) discharge, pyrolysis, 열 화학기상 증착법 (thermal chemical vapor deposition, Thermal CVD)과 플라즈마 화학기상 증착법 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)등 다양한 방법이 소개되어지고 있으며, 본 연구에서 탄소나노튜브는 1997년 미국의 버클리 대학의 Ren 교수가 제안한 Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법 (hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition, HFPECVD)을 사용하여 합성하였다 [7-11].

본 연구에서는 탄소나노튜브의 성장시 필요한 촉매 금속층의 두께에 따른 탄소나노튜브의 성장 실험을 진행하였으며, 촉매층의 두께에 따라 성장되어진 탄소나노튜브의 성장 형태의 변화를 관찰하였다. 본 연구에서 변수로 사용한 Ni 촉매층이 전처리를 통하여 변화되는 촉매 금속의 입자의 변화와 연관이 되어 탄소나노튜브의 성장 형태에 관여할 것이라고 판단되며, 탄소나노튜브의 조밀도를 결정짓는 요인이 될 것이다. 정확하게 일치하는 값은 아니지만 촉매 금속층의 입자 크기가 증가할수록 탄소나노튜브의 직경은

* [전자우편] byhong@skku.edu

증가한다고 알려져 있으며, 이는 탄소나노튜브의 조밀도와 수직배열을 결정하는 주 요인이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Ni 촉매층의 두께가 탄소나노튜브의 성장 및 형태에 미치는 직접적인 연관성을 알아보고 탄소나노튜브의 성장시 최적인 Ni 촉매층의 두께를 알아보고자 한다.

II. 실험방법

탄소나노튜브 성장에 앞서 실리콘(Si) 웨이퍼를 TCE, 아세톤, 메탄올, deionized water를 사용하여 각 용액에서 10분씩 초음파 세척을 한 후, 불산 처리를 45초간하여 웨이퍼 세척을 하였다. TCE는 웨이퍼의 무기물을 제거하는 역할을 하며 다음 용액들은 TCE 성분을 희석하기 위한 과정이다. 마지막 불산처리하는 산화막 제거의 역할을 한다.

실리콘 웨이퍼 위에 니켈(Ni) 촉매층은 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였으며, 실리콘 웨이퍼와 니켈 촉매층의 접착력을 높이기 위해 20 nm의 티타늄(Ti)층을 증착한 후, 니켈 촉매층을 증착하였다. 니켈 촉매층은 증착시간을 서로 달리하여 20, 40, 60, 80 nm의 두께로 증착된 4가지 조건으로 제작하였다.

니켈 촉매층 증착이 끝난 기판은 Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브 합성시 암모니아 (NH_3)는 희석가스로 사용하였고, 아세틸렌 (C_2H_2)은 탄소 소스 가스로 각각 사용하였다. 탄소나노튜브 합성시 초기 압력은 로터리 펌프를 사용하여 4 mTorr까지 진공도를 유지하였으며, 126 sccm의 암모니아를 사용하여 1.25 Torr의 작업 진공도를 얻었

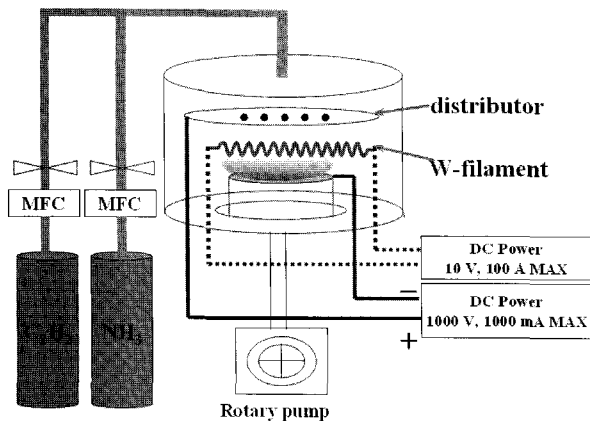


그림 1. Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법의 계략도

다. 작업 진공도가 안정화 되면, 플라즈마를 생성을 위해 700 V의 DC바이어스를 인가하고, 텅스텐 필라멘트에 바이어스를 인가하여 PID 제어기로 600°C 온도를 유지시킨다. 위의 조건들이 설정이 되면, 10분간 전처리를 행하고, 47 sccm의 아세틸렌을 주입하여 합성 압력을 설정한 후 탄소나노튜브를 합성하였다. 전처리시의 모든 조건은 동일하고 탄소나노튜브의 합성시간은 20분으로 하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 그림 1은 Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법의 계략도이다.

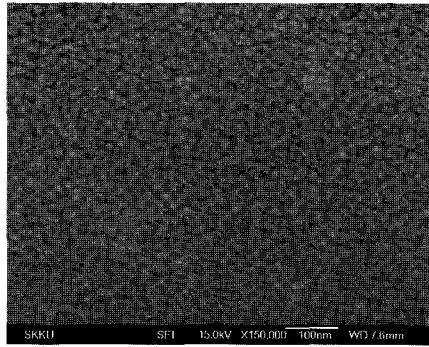
탄소나노튜브의 성장형태와 표면형상은 고배율 투과전자현미경(HRTEM) 분석과 전계방사 주사전자현미경(FESEM) 분석들을 통하여 관찰하였으며, 탄소나노튜브의 구성 성분은 에너지 분산형 X-선 측정기(EDS)를 통해 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

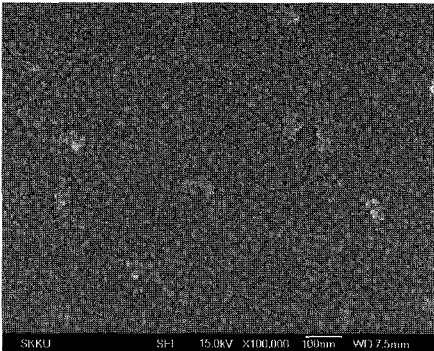
그림 2 (a),(b),(c),(d)는 각각 니켈 촉매층의 두께가 20 nm, 40 nm, 60 nm, 80 nm 인 샘플들의 전처리 후 FESEM으로 확인한 표면 형상을 나타낸다. 그림에서 보듯이 촉매층의 두께가 두꺼워 질수록 전처리 후 박막의 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었으며, 촉매층의 두께가 20 nm와 40 nm의 샘플의 표면은 전체적으로 고른 형태의 입자(particle)가 형성되었음을 확인할 수 있으며, 특히 40 nm의 촉매층이 증착되어진 샘플에서는 매우 고르게 입자가 형성됨을 관찰할 수 있었다 [12].

또한 60 nm와 80 nm의 촉매층이 증착된 샘플에서는 매우 불규칙한 모양의 입자들이 형성됨이 관찰할 수 있었다.

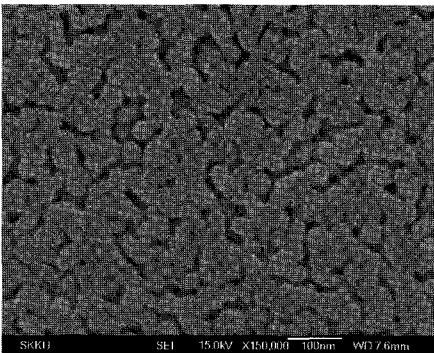
그림 3 (a),(b),(c),(d)은 각각 니켈 촉매층의 두께에 따라 합성시킨 탄소나노튜브의 성장모습을 FE-SEM을 통해 확인하였다. 단면모습에서 확인할 수 있듯이, 전처리 후 고른 입자가 분포되었던 40 nm의 촉매층이 증착된 샘플의 경우 균일한 분포와 밀도 그리고 유사한 크기의 탄소나노튜브가 성장한 것을 확인할 수 있다. 또한 그림에서 보듯이 불규칙한 입자가 형성되어진 60 nm와 80 nm의 촉매층이 증착되어진 샘플에서는 불규칙한 탄소나노튜브의 성장 모습들을 확인할 수 있고, 분포 또한 불규칙한 탄소나노튜브와 나노로드의 형태로 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 결국 탄소나노튜브 성장시 전처리시 반응되어지는 촉



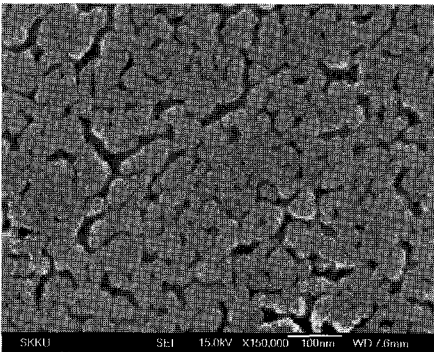
(a) 촉매층 두께 20 nm



(b) 촉매층 두께 40 nm

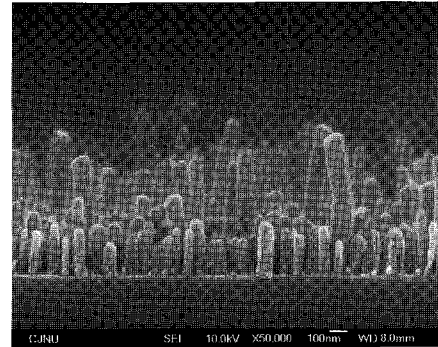


(c) 촉매층 두께 60 nm

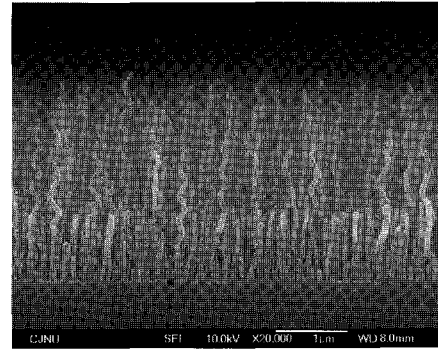


(d) 촉매층 두께 80 nm

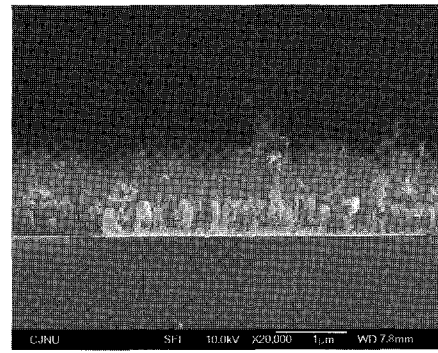
그림 2. 전처리 후 Ni 촉매층 두께에 따른 표면의 FE-SEM 형상



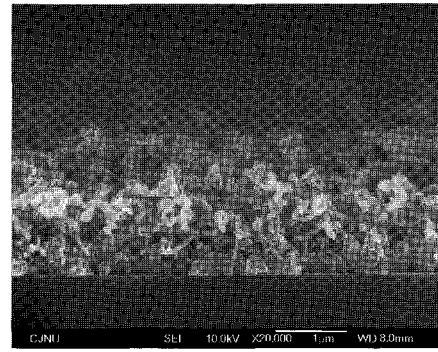
(a) 촉매층 두께 20 nm



(b) 촉매층 두께 40 nm

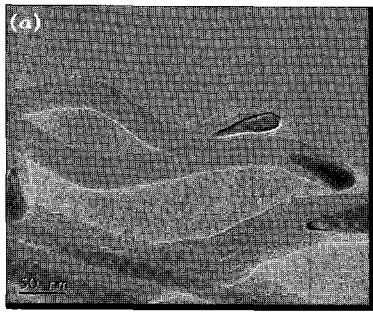


(c) 촉매층 두께 60 nm

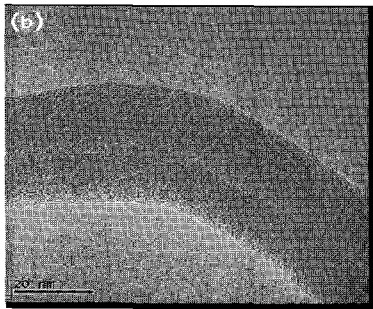


(d) 촉매층 두께 80 nm

그림 3. Ni 촉매층 두께 따른 탄소나노튜브의 성장 이미지



(a) 20nm 배율



(b) 100nm 배율

그림 4. 탄소나노튜브의 TEM 이미지

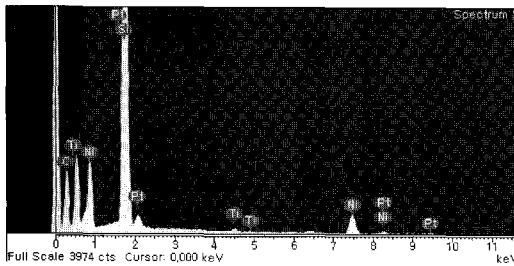


그림 5. 탄소나노튜브의 에너지 분산형 X-선 측정기 (EDS) 성분 분석

촉매층의 표면의 상태가 탄소나노튜브의 성장 형상을 좌우하는 변수임을 알 수 있다. 전처리시 박막의 표면에서는 열처리의 효과가 이루어지며, 촉매층의 두께가 40 nm인 샘플의 경우, 박막 표면 전체가 골고루 영향을 받아 균일하고 고른 입자들을 분포시키고 이는 다른 촉매층의 두께와 비교했을 때 탄소나노튜브의 성장밀도, 성장속도, 수직배향, 균일성등을 좌우함을 확인할 수 있다 [13].

그림 4는 촉매층의 두께에 따라 성장되어진 탄소나노튜브 중 40 nm의 촉매층을 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 이미지를 나타낸다. 그림에서 보듯이, 탄소나노튜브의 내부는 비어 있으며, 다중벽으로 구성되어 있고, 탄소나노튜브의 30~50 nm의 외부 직경을 갖는것을 확인하였다 [12]. 또한, 성장된 탄소나노튜브 끝 부분에는 금속, 즉 니

켈 tip이 존재하는 것을 확인하였는데, 이것은 나노튜브 합성시 튜브형태로 성장하는 탄소성분들이 촉매로 사용된 니켈 입자들을 상부로 밀어내어 금속 tip을 형성하는 것이다.

그림 5는 탄소나노튜브의 에너지 분산형 X-선(EDS) 측정 분석 결과이다. 탄소나노튜브의 주성분인 탄소 성분과 촉매층의 주 성분인 Ti와 Ni이 확인되었으며, 또한 FE-SEM 분석을 위해 코팅 물질로 사용한 Pt의 성분도 관찰되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장을 위한 변수로 Ni 촉매층의 두께를 선택하였으며, 촉매층의 두께에 따라 성장되어진 탄소나노튜브의 성장모습과 나노튜브 합성전 시행하는 촉매층 전처리가 탄소나노튜브의 성장에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. 성장되어진 탄소나노튜브의 성분 주성분은 탄소임을 확인하였고, 촉매층인 Ni, 접촉층인 Ti의 성분도 관찰되었으며, HRTEM 분석과 전계방사 주사전자현미경(FESEM) 분석을 통해 탄소나노튜브의 성장 형태를 관찰하였다. 결과적으로, 탄소나노튜브는 내부는 비어있으며, 다중벽으로 구성되어 있는 것을 관찰하였고, 탄소나노튜브 상부에 니켈 금속이 포함된 것을 확인하였다. 성장 형태에서도 알 수 있듯이 탄소나노튜브 성장 전에 행하여지는 전처리는 촉매층의 입자를 변화시키고 변화된 촉매층의 표면은 다른 형태의 탄소나노튜브를 성장시킴을 알수 있었으며, 결과적으로, 40 nm의 촉매층을 지니는 기판에서 가장 좋은 형태를 나타내는 탄소 탄소나노튜브가 성장되었음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마응용 표면기술연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Ijima, "Helical microtubes of graphitic carbon",

Nature, **354**, 56 (1991).

- [2] 김용현, “탄소나노튜브의 전자구조”, 전기전자재료학 회지, **12**(5), 13 (2000).
- [3] 김동호, “탄소나노튜브의 전자적 물성”, 전기전자재료 학회지, **13**(5), 29 (2000).
- [4] Shoushan Fan, “Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties.”, Science **283**, 512 (1999).
- [5] 박종구 “나노 기술 개발의 최근 동향”, 대한금속재료학 회 재료마당, **13**(2), 38, 2000.
- [6] H. J. Dai, “A nanotube molecular tool”, Nature, **384**, 147 (1996).
- [7] Y. Satio, “Field emission from carbon nanotubes and its application to electron source”, Carbon, **38**, 169 (2000).
- [8] T. E. Muller, “Synthesis of nanotubes via catalytic pyrolysis of acetylene; A SEM study”, Carbon, **7**, 951 (1997).
- [9] C. J. Lee, “Growth and field emission of carbon nanotubes on sodalime glass at 550°C using thermal chemical vapor deposition”, Chem. Phys. Lett., **337**, 398 (2001).
- [10] J. H. Han, “Growth characteristics of carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition”, Surf. & Coat. Tech. **3**, 93 (2000).
- [11] Z. F. Ren, “Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass”, Science **282**, 1105 (1998).
- [12] Y. Li, “Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes”, J. Phys. Chem. B **105**, 11424 (2001).
- [13] G. S. Choi, “Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys. **91**, 3847 (2002).
- [14] C. H. Lin, “The role of nitrogen in carbon nanotube formation”, Diam. & Relat. Mater. **12**, 1851 (2003).

Effects of Ni Catalyst Thickness on Carbon Nanotube Growth Synthesized by Hot-filament PECVD

Jung Tae Kim¹, Yong Seob Park¹, Hyung Jin Kim¹, Eun Chang Choi¹ and Byung you Hong^{1,2}

¹*School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

²*Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received February 8, 2007)

In this study, we observed the shapes of CNTs formed with the thickness of catalyst. Catalyst layer was grown by magnetron sputtering method and the thickness of Ni catalyst is the range from 20 to 80 nm. Also, the synthesis of CNT with Ni catalyst thickness was grown by hot-filament PECVD method. And, we investigated the composition of CNTs by using EDS measurement, also observed the shapes of CNTs by using HRTEM and FESEM measurements. In the result, through the TEM analysis, we observed the empty inside of CNTs and the multiwall CNTs, also confirmed the tip of CNT containing Ni. The composition of CNTs are consisted of an element of C, Ti, and Ni. As you shown the growth shapes of CNTs, the pretreatment of the catalyst before the growth of CNTs changed the particle size of the catalysts and grown the CNTs of the different shapes. Consequently, the best vertically aligned and well-arranged CNTs exhibited from the substrate deposited at the catalyst thickness of 40 nm.

Keywords : Hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition method, carbon nanotube, catalyst, HRTEM

* [E-mail] byhong@skku.edu