≪연구논문≫ 한국진공학회지 제16권 3호, 2007년 5월, pp.187~191

Hot-filament 화학기상 증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장 및 표면 특성

최은창[1] · 김정태[1] · 박용섭[1] · 최원석[2] · 홍병유[1,2]

[1]성균관대학교 정보통신공학부, 수원 440-746

[2]성균관대학교 플라즈마응용표면기술연구센터, 수원 440-746

(2007년 2월 9일 받음)

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 위에 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 Ni 촉매 층을 증착시키고, NH_3와 C_2H_2 gas를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. Hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법으로 탄소나노튜브의 성장 온도는 350, 450, 550, 650 ℃로 변화시켰으며, 성장되어진 탄소나노튜브는 field emission scanning electron microscope(FESEM) 분석을 하여 관찰하였고, 접촉각 측정법을 이용하여 탄소나노튜브 층의 특성을 분석하였다. 결과적으로 성장 온도는 탄소나노튜브의 성장 특성을 변화시키는 중요한 요소이다.

주제어 : Hot-filament, Carbon nanotubes, Metal catalyst, Contact angle

Ⅰ. 서 론

1991년 NEC의 Iijima박사에 의해 graphitic 튜브인 탄소 나노튜브가 처음 보고 되었다 [1]. 탄소나노튜브는 탄소 동소체 중의 하나로 흑연면(graphite sheet)가 나노 크기의 직경으로 말린 상태이며 말린 층의 수에 따라서 single-wall nanotube (SWNT), multi-wall nanotube (MWNT), rope nanotube로 구분 된다. 흑연면이 말린 각도에 따라서 지그재그(zigzag)는 도체의 성질, 암체어(arm chair)는 반도체의 성질, 카이럴(chiral)은 반도체나 도체의 성질을 가지고 있다 [2-5].

탄소나노튜브는 흑연면이 말리는 구조에 따라서 전기적, 열적, 기계적 성질이 달라진다. 그중에서 탄소나노튜브의 전도 특성을 이용하여 field emission display(FED)에 응용 될 수 있고, 반도체의 성질을 이용하여 고집적, 고성능의 메모리 소자로 이용되며, 가볍고 높은 전기전도도와 화학적 안정성 등의 성질을 이용하여 연료전지 및 리튬 이온 전지에도 응용된다. 이외에도 탄소나노튜브는 화학 센서, 바이오센서 등에 응용 할 수 있다 [6-9].

Iijima박사 이 후에 Ebbesen과 Ajayan은 퓰러렌 합성법과 유사한 아크방전을 이용하여 bulk 형태의 탄소나노튜브 합성법을 소개하였다. 요즘은 비교적 고순도로 합성이 가능한 아크방전(arc-discharge)법, 레이저 승화(laser ablation)법이 이용되고, 하부 전극이나 디스플레이, 나노소자에 응용하기위해서는 주로 열화학기상증착(thermal chemical vapor deposition, thermal CVD) 법과 플라즈마화학기상증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)법을 사용하며, 또한 촉매금속을 이용한 열 분해법, 전기분해법 등 다양한 방법에 의해 탄소나노튜브가 합성되고 있다. 그리고 본 연구에서 사용되는 hot-filament 플라즈마 화학기상 증착법(hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition, HFPECVD)은 처음 1998년 미국 뉴욕주립대학의 Ren 교수가 소개하였고, 탄소나노튜브의 다량의 합성과 높은 균일성, 좋은 정렬 특성 등을 가지게 한다 [10-14].

본 연구에서는 성장온도에 따라 hot-filament 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰고, field emission scanning electron microscope(FESEM)과 접촉각을 통해서 온도에 따른 나노튜브의 구조와 표면 특성을 분석하였다.

Ⅱ. 실험방법

본 실험에서는 먼저 Si wafer를 TCE, acetone, methanol, D.I(deionized) water를 사용하여 각 용액에서 10분씩 초음파 세척을 한 후, 마지막으로 HF 처리를 45초 동안 하여 웨이퍼 세척을 하였다. 세척이 끝난 Si wafer(p-type)위에

* [전자우편] zych38@skku.edu

촉매로 Ni를 마크네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 40 nm의 두께로 증착하였다. 그리고 Ni와 기판 사이의 adhesion을 좋게 하기 위해서 웨이퍼와 Ni층 사이에 Ti를 20 nm로 증착하였고, 촉매 층 증착이 끝난 후에 hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition (HFPECVD) 방법을 이용하여 성장온도를 달리하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장온도는 각각 350, 450, 550, 650℃이며 자세한 공정 조건은 표 1에서와 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Hot-filament 플라즈마 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 성장은 촉매 금속의 종류, 두께, 성장 온도, 성장 시간, DC bias, dilution gas(NH_3)와 source gas(C_2H_2)의 비율 등에 영향을 받는다 [15]. 그림 2는 성장온도를 350, 450, 550, 650℃로 변화시키면서 탄소나노튜브의 성장을 관찰하였다.

표 1. 탄소나노튜브의 증착조건

Parameter	Condition
Base pressure	6 mTorr
Work pressure	1.25 Torr
Pre-treatment	10 min, NH_3(126 sccm)
Grow state	20 min, NH_3(126 sccm), C_2H_2(47 sccm)
Grow Temperature	350, 450, 550, 650°C
DC bias	700 V

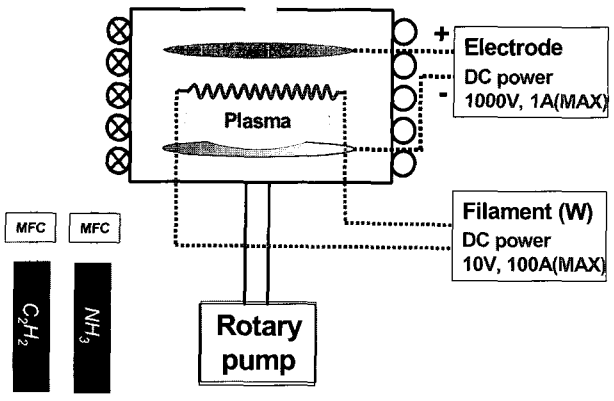
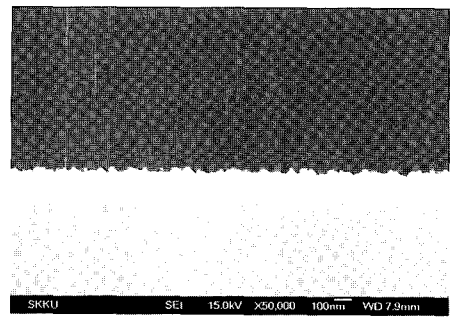
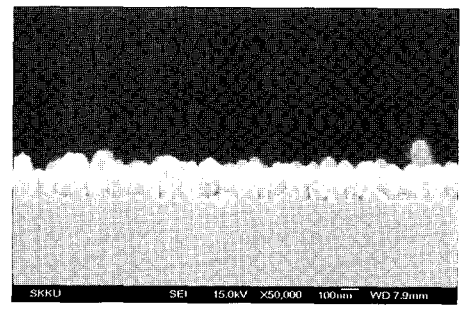


그림 1. HFPECVD 장비 구조도

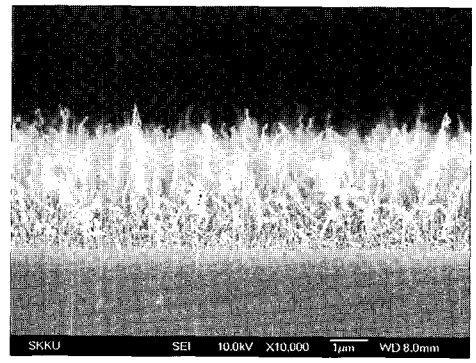
그림2(a)와 2(b) 는 350℃ 와 450℃ 에서 탄소나노튜브를 성장시키는 경우에 나노튜브를 형성하지 못하고 탄소 덩어리를 형성하는 것을 볼 수 있다. 이는 챔버 내의 온도



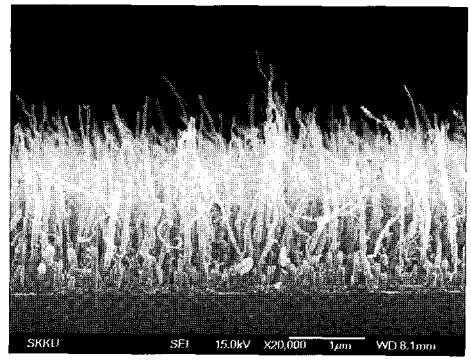
(a) 성장온도 350℃



(b) 성장온도 450℃



(c) 성장온도 550℃



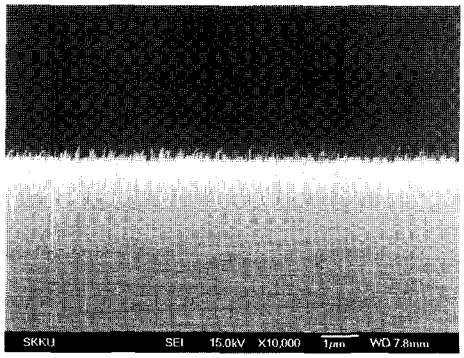
(d) 성장온도 650℃

그림 2. 온도에 따라 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 이미지

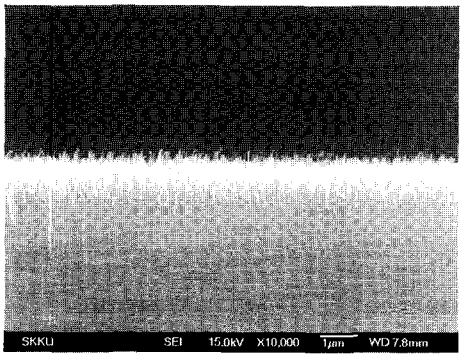
가 낮아서 가스 분해가 나노튜브로 성장하기에는 원활하지 않아서 기판 위에 있는 샘플에 탄소 source가 원활히 공급되지 않기 때문이다.

그림 2(c) 은 550℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의 10,000배 형상의 FESEM 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소나노튜브의 성장밀도가 낮고, 수직배향이 되지 않았으며, 탄소나노튜브의 표면에 탄소 파티클과 탄소 덩어리들이 달라붙어 있다. 이와 반대로 그림 2(d)는 650℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM 사진으로 성장밀도가 높고, 수직 성장 되었으며, 탄소나노튜브의 표면에 탄소 덩어리가 그림3(c) 보다는 붙어 있지 않는 모습을 보이고 있다. 550℃와 650℃에서 성장된 탄소나노튜브의 형상이 차이를 보이는 것은 성장속도와 관련 있는데, 성장속도가 높다는 것은 탄소 source가 촉매 입자에 원활한 공급이 된다는 얘기로 아세틸렌(C_2H_2) gas의 분해가 활발히 이루어진다는 뜻이다. 이와 같이 열은 아세틸렌(C_2H_2)를 분해하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

그림 2에서와 같이 탄소나노튜브의 합성조건이 최적화되지 않으면 탄소나노튜브의 수직 성장이 힘들고, 탄소덩어리나 탄소 입자 등이 달라붙는 경우가 높다는 것을 알 수 있다.



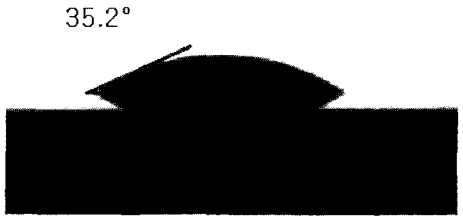
(a) 10,000배 확대



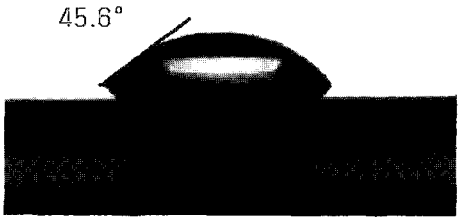
(b) 100,000배 확대

그림 3. 650 ℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의SEM 이미지

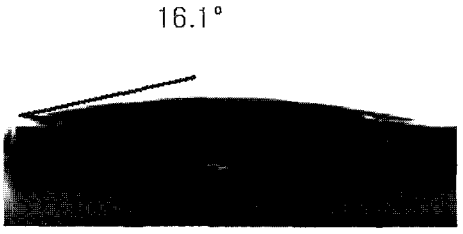
그림 3은 650℃에서 NH_3를 126 sccm 유량으로 10분 동안 흘려주면서 촉매 금속막을 나노 크기의 미세한 입자로 형성시킨 후, C_2H_2 가스를 47 sccm으로 20분 동안 흘려주면서 합성시킨 탄소나노튜브의 FESEM 사진이다. 그림 3(a)는 10,000 배의 확대영상으로써 Ni 촉매 금속층 위에 고순도의 탄소나노튜브가 수직배향으로 성장된 것을 보여준다. 합성시킨 탄소나노튜브가 고밀도이고, 길이가 약 1μm 정도인 탄소나노튜브가 성장된 것을 보여주고 있다. 그림 3-b는 탄소나노튜브를 100,000배로 확대영상으로 찍은 것으로 이 그림에서 알 수 있듯이 650℃에서 합성시킨 탄소나노튜브 층에 탄소 입자나 탄소 덩어리들이 전혀 없



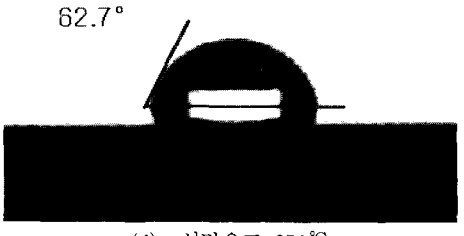
(a) 성장온도 350℃



(b) 성장온도 450℃



(c) 성장온도 550℃



(d) 성장온도 650℃

그림 4. 성장온도에 따라 성장시킨 탄소나노튜브 층의 표면 접촉각

다. 그림 2(d)와 그림 3이 차이를 보이는 것은 HFPECVD 장비에서 DC 바이어스 전극에 의한 스파크가 발생하기 때문이다. 탄소나노튜브의 팁의 끝부분이 막혀있고, 약간 뭉툭한 곡면 형태를 보여주며, 대체적으로 수직으로 향하고 있어서 전자방출용 팁으로 사용하기에 충분한 구조를 가지고 있다.

본 연구에서는 성장온도를 달리 하여 성장시킨 탄소나노튜브 층(layer)의 접촉각을 contact angle tester (SEO 300A, SEO)을 이용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 표면분석과 관련하며 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석기술이다. 접촉각 크기는 고체 표면의 젖음성을 나타내는 척도이며, 대부분 고착된 물방울에 의해 측정된다. 낮은 접촉각은 친수성(hydrophilic)과 높은 표면에너지를 나타내고 높은 접촉각은 소수성(hydrophobic)을 나타내며 낮은 표면에너지를 가짐을 뜻 한다 [16].

그림 4는 접촉각 측정 방법으로부터 얻은 각 탄소나노튜브 층의 표면에서의 접촉각 이미지를 보여준다. 그림 4(c)에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브가 수직성장 하지 못하고, 나노튜브 층에 탄소 덩어리가 붙어 있는 경우가 많으면 거칠기 증가에 의해 친수성(hydrophilic) 성질이 증가한 것으로 생각된다. 이는 그림 4(a)와 4(b)를 보면 확연하게 알 수 있다. 그림 4(a)와 4(b)는 그림 4(c)보다는 표면의 거칠기가 낮기 때문에 접촉각이 높게 측정된다. 이는 그림 4(d)에서와 같이 탄소나노튜브가 직경과 길이가 일정하게 수직성장하는 경우일수록 거칠기 감소에 의해 표면에너지가 감소함으로 접촉각이 커짐을 알 수 있다.

Ⅳ. 결 론

성장온도는 hot-filament 플라즈마 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 성장을 결정하는 주요한 요소임을 알 수 있고, 온도가 낮으면 성장 속도의 감소로 인해 탄소나노튜브의 표면에 탄소 파티클이나 탄소 덩어리 등이 붙는 경우가 많아지거나 심한 경우에는 탄소 덩어리나 탄소나노튜브의 seed를 형성한다. 성장온도에 따라 성장시킨 탄소나노튜브 층 표면 위에 접촉각 테스터(contact angle tester)로 접촉각을 측정하면 650℃에서와 같이 직경과 길이가 일정하게 고밀도로 수직 성장한 경우 일수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 접촉각 측정방법(contact angle method)가 탄소나노튜브가 제대로 성장했는지 여부를 확인할 수 있는 하나의 방법이 될 수 있다고 생각된다.

참고문헌

[1] S. Ijima, Nature **354**, 56 (1991).

[2] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, Science **272**, 1179 (1995).

[3] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Nature **382**, 54 (1996).

[4] N. Hamada, A. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett **68**, 1579 (1992).

[5] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, Phys. Rev. Lett. **68**, 631 (1992).

[6] E. Frackowiak, F. Beguin, Carbon **39**, 937 (2001).

[7] S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo, Y. Saito, SID' 98 Digest 1052 (1998).

[8] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, Synthetic Metals **113**, 209 (2000).

[9] J. M. Bonard, Appl. Phys. Lett **73**, 918, (1998).

[10] Y. Saito, S. Uemura, Carbon **38**, 169 (2000).

[11] T. E. Muller, D. G. Reid, W. K. Hsu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. Walton, Carbon **7**, 951 (1997).

[12] C. J. Lee, J. H. Park, S. W. Han, J. S. Ihm, Chem. Phys. Lett **337**, 398 (2001).

[13] J. H. Han, B. S. Moon, W. S. Young, J. B. Yoo, C. Y Park, Surf. Coat. Tech. **131**, 93 (2000).

[14] Z. F. Ren, Science **282**, 1105 (1998).

[15] J. H. Han, Surf. Coat. Tech. **3**, 93 (2000).

[16] I. S. Bea, S. H. Cho, S. B. Lee, Y. Kim and J. H. Boo, Surf. Coat. Tech. **193**, 142 (2005).

≪Research Paper≫ Journal of the Korean Vacuum Society Vol.16 No.3, May 2007, pp.187~191

Synthesis and Surface Characterization of Carbon Nanotubes by Hot-Filament Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Eun Chang Choi*, Jung Tae Kim*, Yong Seob Park*, Won Seok Choi** and Byungyou Hong*,**

*School of Information and Communication Engineering, Sungkunkwan University, Suwon 440-746
**Center for Advanced Plasma Surface Technoiogy, Sungkunkwan University, Suwon 440-746

(Received February 9, 2007)

In this paper, the catalyst layer is deposited on silicon substrate using magnetron sputtering system and carbon nanotubes(CNTs) were grown in NH_3 and C_2H_2 gas by hot-filament plasma enhanced chemical vapor deposition (HFPECVD) system. A growth temperature of carbon nanotubes was changed from 350℃ to 650℃ by 100℃. We observed the shape of CNTs by a field-emission scanning electron microscope(FE-SEM) measurement and analyzed the surface characteristic of CNTs layer by contact angle measurement. That is, the growth temperature of CNTs is the important factor leads to the variation of the properties.

Keywords : Hot-filament, Carbon nanotubes, Metal catalyst, Contact angle

* [E-mail] zych38@skku.edu