

마이크로 웨이브를 이용한 탄소나노튜브 성장시 바이어스 전압의 효과

최 성현, 이 재형, 양 종석*, 박 대희*
 Kunnsan대학교 전자정보공학부, 원광대학교 전기전자및정보공학부*

Influence of bias voltage on properties of carbon nanotubes prepared by MPECVD

Sung-hun, Choi, Jaehyeung Lee, Da-Hee Park*, Jong-Seok Yang*
 Kunsan National Univ, Wonkwang Univ*

Abstract - In this study, we synthesized CNTs(carbon nanotubes) on the glass substrate by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD), Effect of bias voltage on the grown behavior and morphology of CNTs were investigated.

Recently, it has been proposed that aligned CNTs can also be achieved by the application of electric bias to the substrate during growth, the first time reported the bias effect such that the nanotube alignment occurred only when a positive bias was applied to the substrate whereas no aligned growth occurred under a negative bias and no tube growth was observed without bias. On the country, several researchers reported some different observations that aligned nanotubes could also be grown under negative substrate biases. This discrepancy as for the effect of positive and negative bias may indicate that the bias effect is not fully understood yet.

The glass and Si wafers were first deposited with TiN buffer layer by r.f sputtering method, and then Ni catalyst same method, The thickness of TiN and Ni layer were 200 nm and 60 nm, respectively. The main process parameters include the substrate bias (0 to -300 V), and deposition pressure (8 to 20 torr).

Microscope (FE-SEM, Jeol JSM-6700F)을 이용하여 관찰하였으며 탄소나노튜브의 구조에 대해서는 RAMAN(RS, Jasco MRS-3000)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 유리기판위에 성장한 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진이며 성장온도는 600 °C 이며 바이어스 전압은 각각 0, -50, -200, -250 V를 변화하였다. 0 V에서 성장한 탄소나노튜브의 경우 성장한 탄소나노튜브층 위에 비정질 탄소 덩어리와 조각층이 높게 확인되는 반면 바이어스 전압이 가해지면서 비정질 탄소 덩어리와 조각층이 감소되는 것이 확인된다. 또한 탄소나노튜브의 길이는 증가하고 탄소나노튜브의 밀도는 증가되는 것이 확인된다. -250 V 경우 탄소나노튜브의 길이가 -200 V 보다 줄어드는 것이 확인된다. 이는 650 °C 실험에서도 유사하게 나타났으며 탄소나노튜브의 길이를 정리하여 그림 2에 나타냈다. 600 °C의 경우 -150 V 까지 길이가 증가하다가 이후에는 길이가 감소하였고 650 °C에서는 -100 V 까지 길이가 증가하다가 길이가 감소하는 것이 확인된다.

1. 서 론

탄소나노튜브는 뛰어난 물리적, 전기적, 화학적, 기계적 특성을 가지고 있고 그로인해 현재에 많은 연구가 이루어지고 있으며 특히 전계방출 소자, 2차 전지, 초고집적도 캐패시터, 트랜지스터 등의 분야에서 중점적으로 연구되어지고 있다[1,2].

탄소나노튜브는 저 전압에서도 높은 전계방출 특성을 보임으로써 효과적인 전자방출원으로써의 가능성을 보인다. 이러한 전자방출원으로서의 활용을 위해서라면 탄소나노튜브의 밀도, 길이, 직경의 조절이 요구된다. 이는 너무 높은 밀도의 탄소나노튜브 성장은 전계방출 특성과 전류 밀도를 떨어트린다.

탄소나노튜브의 합성방법으로는 아크방전, 레이저 증착법, 열분해 합성법, 그리고 다양한 화학기상증착법이 있다. 이러한 합성법 중에서 화학기상증착법은 탄소나노튜브의 구조 즉 직경, 길이, 결합형태 조절에서 이점을 가지고 있으며 합성시 환경의 조절로 가능하다. 조절가능한 환경요소로써는 합성시의 온도와 압력이 있고 플라즈마를 이용한 화학기상증착법의 경우에는 플라즈마 전력에 영향이 있다. 또한 성장시 기판이 전계하에 있을 경우 탄소나노튜브의 성장에 크게 영향을 미치고 있다.

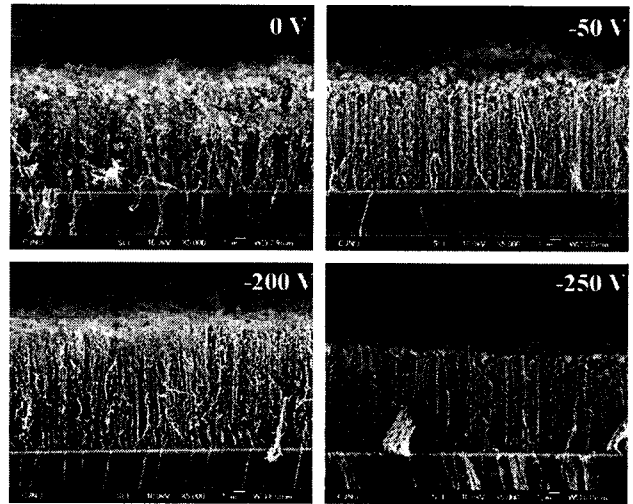
본 연구에서는 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브의 성장시 전계효과를 관찰하였으며 동시에 Si 기판과 유리기판을 이용하였고 온도에 따른 전계효과를 관찰하였다.

2. 실험방법

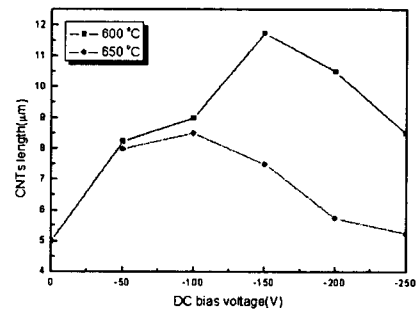
본 실험에서 Si 기판과 유리기판위에 TiN 완화층을 사용한 후 Ni 금속층을 올려서 탄소나노튜브를 성장시켰다. Ni 층의 두께는 60 nm 이며 TiN 기판과 Ni 금속층 사이의 완화층으로 사용된 Ti 층의 두께는 200 nm 을 사용하였다.

기본 챔버 압력으로 10⁻³ Torr 이하로 로타리 펌프를 이용하여 낮추었다. 수소가스를 흘려서 챔버 압력을 16 Torr을 만든 후 그래파이트 코일을 사용하여 기판을 가열하였다. 기판 온도가 600, 650 °C 가 되었을때 마이크로파를 사용하여 플라즈마를 발생시킨 후 30 초 동안 지속한 후 메탄을 10 sccm 을 연속적으로 흘려보냈고 이 때 챔버내 압력은 16 Torr를 유지하였고 수소와 메탄의 비율을 8:1로 유지하였다 마이크로파 전력은 800 W로 고정하여 실험하였으며 전계효과를 확인하기 위하여 성장시에 바이어스 전압을 0 ~ -250V 까지 50 V 간격으로 변화하여 주었다.

탄소나노튜브의 성장 형태는 Field Emission Scanning Electronic



〈그림 1〉 유리기판에 성장한 탄소나노튜브의 바이어스전압에 따른 FE-SEM 사진

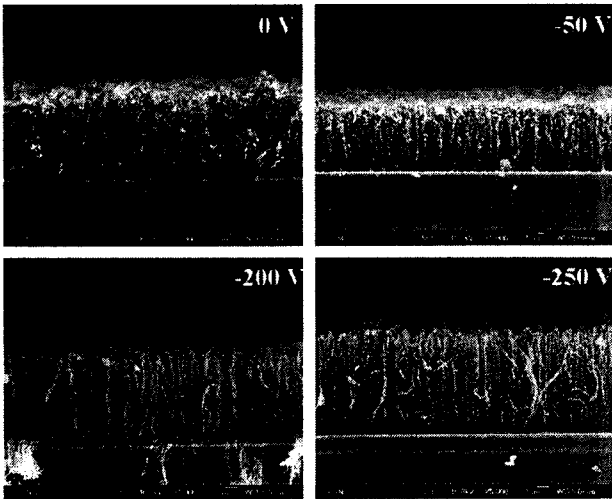


〈그림 2〉 유리기판에 성장한 탄소나노튜브의 바이어스전압에 따른 길이변화

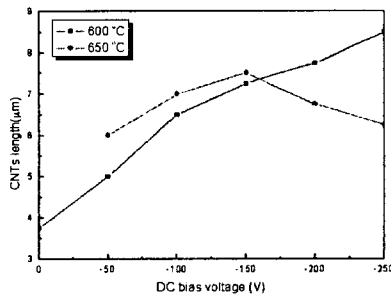
그림 3은 Si 기판위에 성장한 탄소나노튜브의 FE-SEM 사진이다. 성장온도는 600 °C이고 유리기판과 동일하게 바이어스 전압의 크기를 변화하였다. 0 V에서는 유리기판과 동일하게 비정질 탄소 덩어리와 조각층이 확인되며 바이어스전압이 가해짐으로써 비정질 탄소 덩어리와 조각층이 사라지며 이후에 탄소나노튜브의 길이가 증가하는 것이 확인된다.

유리기판과는 다르게 전압의 크기가 증가함에 따라 연속적으로 탄소나노튜브의 길이가 증가되는 것이 확인되지만 650 °C에서 성장한 탄소나노튜브에서는 -150 V를 넘어서는 길이가 다시 줄어드는 것이 확인된다. 탄소나노튜브의 길이변화는 그림 4에 나타났다.

즉 탄소나노튜브의 성장에 너무 많은 에너지가 들어갈 경우 탄소나노튜브 성장에 방해가 되는 것으로 확인되며 유리가판보다는 Si 기판에서 좀더 많은 에너지가 탄소나노튜브의 성장에 필요한 것으로 확인된다. 또한 동일한 에너지가 가해지는 상태에서 탄소나노튜브의 성장의 경우 유리기판이 Si 기판보다 길이성장의 크기가 높은 것이 확인된다.

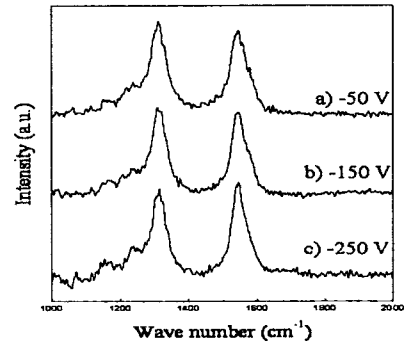


<그림 3> Si 기판위에 성장한 탄소나노튜브의 바이어스전압에 따른 FE-SEM 사진



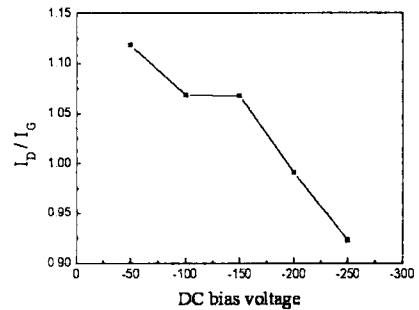
<그림 4> Si 기판에 성장한 탄소나노튜브의 바이어스전압에 따른 길이변화

라만 분석은 탄소나노튜브 구조가 크리스탈 결정 구조를 보이는지를 확인할 수 있다. 그림 4에서 보여지는 RAMAN 분석(파장: 532.01 nm, 레이저 파워 3.5 mW)에서 모든 샘플은 1300 cm⁻¹ 대의 D 밴드 피크와 1550 cm⁻¹ 대의 G 밴드 피크를 보여준다. 성장된 탄소나노튜브들이 다중벽 구조의 탄소나노튜브임을 알 수 있다. 이 결과는 마이크로파 플라즈마 화학 기상합성법에서는 다중벽 구조의 탄소나노튜브가 성장된다는 이전의 연구와 일치한다. 바이어스 전압의 크기가 증가함에 따라서 G 밴드 피크의 크기가 증가하는 것이 확인된다. D 밴드와 G 밴드는 sp²와 sp³ 탄소나노튜브의 결합을 보여준다. 그래서 이 두 밴드의 강도 비율은 탄소나노튜브의 결합 여부를 보여준다. D 밴드는 비정질 탄소의 조각을 나타내거나 그래파이트 층의 결합이나 튜브의 끝부분을 의미한다. 바이어스 전압이 낮을 경우 D 밴드의 피크가 G 밴드의 피크보다 높게 나타났고 이는 탄소나노튜브 상에 많은 비정질 탄소 덩어리와 조각들이 많이 있다는 것을 말한다. 그러나 바이어스 전압의 크기가 증가함에 따라 G 밴드 피크의 크기가 D 밴드 피크보다 증가한 것이 확인되면 이는 바이어스 전압의 크기가 커질수록 비정질 탄소 덩어리와 조각이 감소한 것으로 확인되면 FE-SEM 사진과 일치한다.



<그림 5> 전압의 크기에 따른 탄소나노튜브의 RAMAN 분석

D 밴드와 G 밴드의 강도 비율을 정리하여 그림 6에 나타내었다. I_D와 I_G 비율이 감소할수록 탄소 구조에서 sp³와 sp² 결합이 증가하는 것을 나타낸다. 바이어스 전압의 크기가 -50 V에서 I_D/I_G의 비율이 1.12 이었고 바이어스 전압의 크기가 증가할수록 그 비율이 감소한다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 바이어스 전압의 크기가 증가할수록 탄소나노튜브상의 비정질 탄소가 감소하며 탄소나노튜브 구조상의 결합 또한 감소하는 것이 확인된다. 이러한 바이어스 전압의 크기가 증가함에 따라서 비정질 탄소가 감소한다는 사실은 FE-SEM 사진의 결과와 일치한다.



<그림 6> 바이어스전압에 따른 I_D / I_G 비율

3. 결 론

본 논문에서 탄소나노튜브의 성장시 바이어스 전압에 따른 성장 특성을 확인하였다. 기판은 유리기판과 Si 기판을 동시에 사용하여 rf 마그네톤 스퍼터링 방식을 이용하여 60 nm의 Ni 촉매층과 200 nm의 TiN 완화층을 사용하였다. 마이크로파 화학기상증착법을 이용하여 각기 다른 바이어스 전압에 따라 성장시켰다.

최적 조건에서 탄소나노튜브가 약 12 μm 까지 증가하였으며 탄소나노튜브의 직경은 20 nm 내외에서 결정되었다. 성장된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브가 성장된 것이 확인되었다. 탄소나노튜브의 성장시 포화되기 전까지 바이어스 전압의 크기가 증함에 따라 탄소나노튜브의 길이가 증가하며 비정질 탄소 덩어리와 조각이 줄어드는 것이 확인되었으며 바이어스 전압이 너무 클 경우 탄소나노튜브의 길이가 줄어드는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-2005-7-100)주관으로 수행된 과제임.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, H. Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", Science 283 (1999) 512.
- [2] P.G. Collins, A. Zettl, "Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters", Phys. Rev. B 55 (1997) 9391.