

Ni dot 크기에 따른 탄소나노튜브의 성장

*방윤영, 장원석

한국기계연구원 나노공정장비연구센터

Growth of Carbon Nanotubes due to Ni dot size

*Y. Y. Bang, W. S. Chang

Nano-Mechanical Systems Research Center, KIMM

Key words : Carbon Nanotube, Plasma-enhanced chemical vapor deposition, Ni catalyst, Vertical growth

1. 서론

21세기 첨단 전자정보산업을 비롯한 많은 첨단산업분야에 폭넓게 이용될 수 있는 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 다양한 물리적·화학적 성질^{1,2)}을 가지고 있어 나노과학기술 분야의 핵심소재로 세계적인 관심이 집중되고 있다. 1991년에 처음으로 관찰된 CNT는 평판디스플레이(Flat panel displays), 화학센서(Cheical sensors), 수소저장(Hydrogen storage) 등의 많은 적용분야에 잠재성을 가지고 있다^{2,3)}.

CNT가 이렇게 광범위한 첨단 분야에 응용이 가능함에도 불구하고 그 활용이 널리 확산되지 못하는 이유는 이들의 성장 제어가 어렵고, 불규칙하다는 점 때문이다. 이를 위하여 본 연구는 수직 배양합성이 가능하고 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판 합성이 가능하며, 구조제어가 용이한 PECVD법을 통해 CNT를 합성하였다.

CNT를 합성함에 있어 PECVD법은 반응가스로 C₂H₂, C₂H₄, CH₄, C₂H₆, CO 가스가 사용되며, 촉매 금속은 Si, SiO₂ 또는 유리 기판위에 Ni, Co, Fe 등의 촉매 금속⁴⁾을 열증착법, 스퍼터링법이나 전자빔 증착법으로 증착하여 사용한다. 기판에 증착된 촉매 금속은 암모니아와 수소 가스 등을 이용하여 나노크기의 미세한 촉매 금속 입자를 형성시킨 후, 탄소 공급 반응가스를 챔버내로 주입하면서 전압을 인가하여 글로우 방전을 일으켜 기판위에 미세한 촉매 금속 입자위에 CNT를 성장시킨다.

본 연구에서는 CNT 성장 위치 제어를 위하여 Ni 촉매를 Si 기판위에 패터닝하여 원하는 위치에만 수직 성장 할 수 있는 조건을 찾았고, 이를 통해 CNT가 필요한 곳에 선택적으로 성장시킬 수 있게 되었다.

2. 실험장치 및 방법

Figure 1은 본 실험에서 사용한 PECVD의 개략도이다. 본 연구에서는 기판위에 Ni dot을 형성, 선택적으로 CNT를 한가닥씩 성장시키기 위해 50, 100, 150, 200, 300, 400 nm의 Ni dot을 만들었다. Ni dot을 만드는 공정은 먼저 spin-coater를 이용하여 Si 기판위에 PMMA를 100 nm 코팅하고, E-beam lithography 장비를 이용하여 도즈량을 달리하여 전자빔을 조사, dot 크기에 맞게 develop하였다. 각 dot 패턴의 간격은 CNT 성장에 서로 영향을 미치지

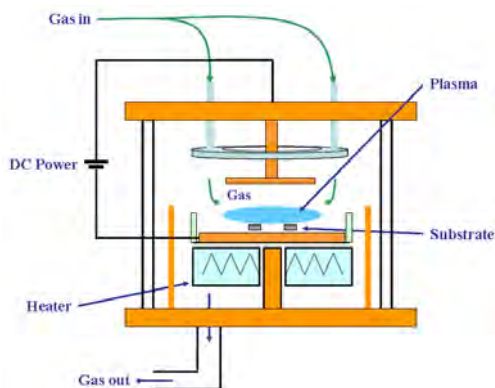


Fig. 1 Schematic of the plasma enhanced chemical vapor deposition system.

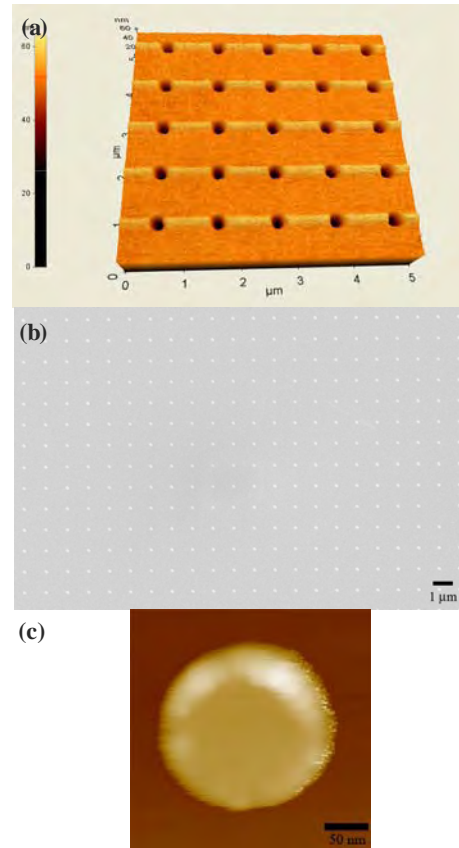


Fig. 2. (a) AFM image of the surface of PMMA after develop. (b) FE-SEM image of nickel dot (~ 150 nm in diameter). (c) AFM image of a ni dot (~200 nm in diameter).

않게 ~ 1 μm의 거리를 두었다. Ni은 develop한 시편 위에 E-beam evaporator를 이용해 ~10 nm 두께로 증착하였다. 증착된 기판은 lift off 공정으로 아세톤에 1분정도 담귀두어 PR을 완전 제거하였다. 이렇게 만들어진 Ni dot은 FE-SEM(Raith)으로 그 형상을 관찰하였다.

촉매 금속 Ni dot은 60 mA의 DC 전원을 인가하여 암모니아(NH₃) 가스의 글로우 방전으로 CNT를 합성하는데 있어 필요한 전처리를 수행하였다.

CNT 성장은 암모니아와 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 각각 60, 180 sccm으로 1:3의 비율로 약 3.5 Torr의 압력으로 분위기를 조성하였다. 플라즈마 형성에 필요한 전류는 DC 전원으로 80 mA의 전류세기로 ~10 min간 합성하여 Ni dot의 크기에 따른 CNT 성장의 경향성을 FE-SEM(Raith)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2 (a)는 Ni dot을 만들기 위해 Si wfer 위에 PMMA를 100 nm 코팅하고 E-beam lithography를 이용하여 50 - 400 nm의 크기로 노광 후 develop한 AFM 사진이다. 이는 각 hole의 간격이

~1 μm로 일정하게 만들어졌음을 보여준다. Figure 2 (b)는 이렇게 만들어진 기판위에 E-beam evaporator를 사용하여 촉매 금속을 두께 ~10 nm로 증착한 후 아세톤을 이용해 ~1 min 동안 lift off 하여 Ni dot 크기가 150 nm를 만든 기판을 FE-SEM으로 관찰한 것이다. 50, 100, 150, 200, 300, 400 nm의 dot들 역시 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있었다. Figure 2 (c)는 이렇게 만들어진 200 nm Ni dot을 AFM으로 관찰한 결과이다.

Figure 3은 CNT 성장의 메커니즘을 설명하는 그림으로 plasma로 얻어진 carbon source가 촉매 금속인 Ni로 인해 분해, 확산 등이 이루어지고 이를 통해 carbon이 증착되는 과정을 보여준다⁵⁾.

Figure 4는 촉매 금속 Ni위에 성장한 CNT의 FE-SEM 사진이다. Figure 4 (a)와 (b)는 dot 정렬을 확인하기 위해 만든 mark 위에서 성장한 CNT 사진으로 Ni dot의 지름을 가리키는 100 nm라는 Ni 글자 위에 수직 정렬한 CNT의 사진이다. 이를 통해 촉매 금속인 Ni이 존재하는 곳에만 CNT가 수직 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 CNT를 원하는 곳에 선택적으로 성장 시킬 수 있음을 보여준다.

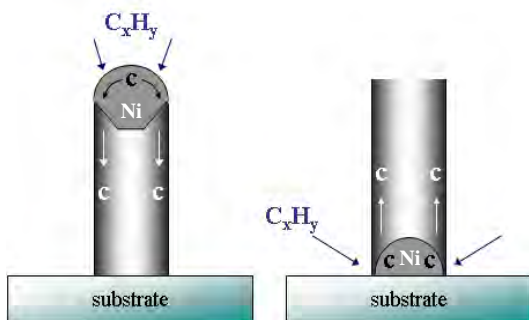
Figure 4 (c)-(h)는 Ni dot 크기를 각각 50, 100, 150, 200, 300, 400 nm의 크기로 촉매 금속의 dot 크기에 따른 성장 변화를 관찰한 FE-SEM 사진이다. CNT의 크기는 Figure 4 (c)-(f)에서와 같이 dot의 크기가 50 nm일 때 ~300 nm로 작지만, 그 크기가 커지면서 직경이 100 nm의 dot에서는 평균 ~400 nm, 150 nm에서는 ~600 nm, 200 nm에서는 800 nm 까지 CNT가 성장하여 dot크기가 커짐에 따라 CNT 수직 성장 경향성도 증가함을 관찰하였다. 이때 관찰된 CNT의 크기는 지면과 30° 경사면위에서 관찰된 것을 감안하면 1/2배의 크기이므로 각각 실제크기는 0.6, 0.8, 1.2, 1.6 μm로 예상된다. 이는 촉매 금속의 크기가 너무 작으면 Ni의 촉매작용이 활발하지 못해 같은 조건의 크기가 큰 dot에 비해 CNT의 길이가 작고, 그 촉매 금속의 영역이 커짐에 따라 CNT 성장에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

하지만 300 nm 이상에서는 dot 크기에 비례한 길이 성장의 비례가 아닌 커다란 dot이 전처리에 의해 여러 dot으로 나누어져 작은 dot으로 재생성 되어 CNT의 길이보다 갯수를 늘리는 경향을 보여주었다. Figure 7(g), (h)는 dot의 크기가 300, 400 nm일 때 각각 성장한 CNT를 보여준다.

4. 결론

본 연구는 Ni dot 크기에 따른 CNT의 성장을 관찰하기 위하여 E-beam lithography 장비를 이용하여 촉매 금속 dot을 만들었고, 그 위에 PECVD를 이용하여 dot 위에 CNT를 성장시켰다. 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 성장한 CNT는 촉매 금속인 Ni 위에서만 선택적으로 성장하였다.
2. CNT의 성장 길이는 200 nm까지의 작은 영역에서는 Ni



(a) Weak catalyst-support interaction (b) Strong catalyst-support interaction

Fig. 3. Two types of growth, namely tip or base growth, resulting from different catalyst-support interactions⁵⁾.

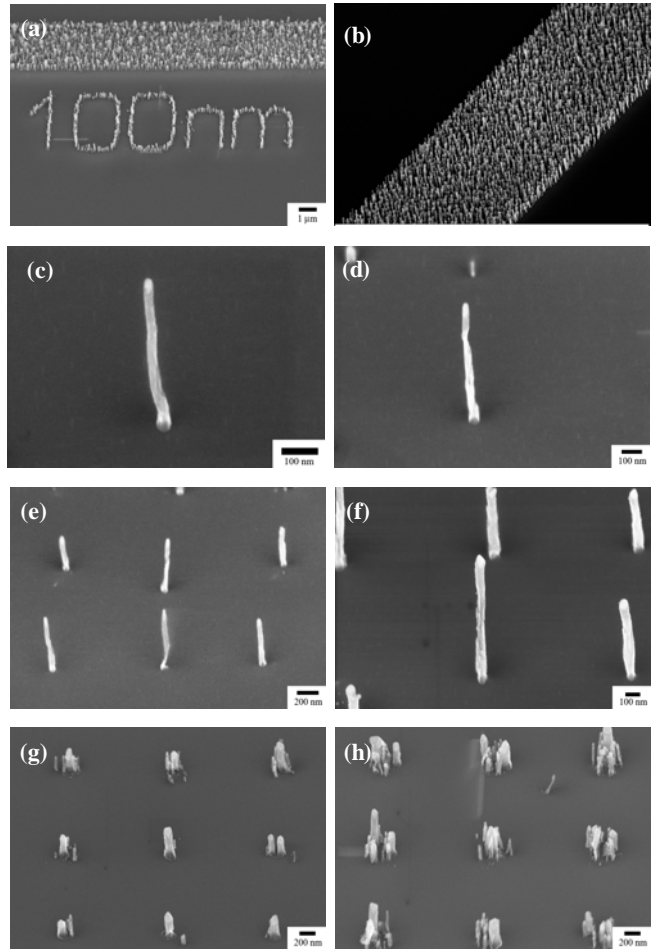


Fig. 4. (a), (b) Demonstration of high yield, uniform, and selective growth of CNT on align mark. Morphologies of the CNT grown on nickel dot of (c) 50, (d) 100, (e) 150, (f) 200, (g) 300 and (h) 400 nm size.

dot의 크기에 비례하여 증가하였다.

3. Ni dot의 직경이 300 nm 이상에서는 촉매 금속 영역의 비대칭으로 전처리로 인한 새로운 Ni dot의 형성으로 CNT의 길이보다는 개수를 늘리는 경향을 보여주었다.

참고문헌

1. S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang and L. Sun, "Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube," J. Phys. Chem. Solids, Vol. 61, No. 7, pp. 1153 - 1158, 2000.
2. M. S. Kim, W. J. Woo, H. S. Song, Y. S. Lee and J. C. Lee, "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber" J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 4, pp. 345 - 353, 2000.
3. H. K. Yu, W. K. Choi, H. Ryu and B. Lee, "Preparation of Carbon Nanomaterials by Thermal CVD and their Hydrogen Storage Properties," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 10, pp. 867 - 870, 2001.
4. A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim and K. S. Nahm, "Effects of Bimetallic Catalyst Composition and Growth Parameters on the Growth Density and Diameter of Carbon Nanotubes," Kor. J. Chem. Eng., Vol. 18, No. 2, pp. 208 - 214, 2001.
5. R. T. K. Baker, "Catalytic Growth of Carbon Filaments", Carbon, Vol 27, No. 3, pp. 315 - 323, 1989.