

수직 정렬된 저직경 다중벽 탄소나노튜브의 저온 대면적 합성

김영래, 장인구, 조중근*, 황호수*, 공병윤*, 이내성
세종대학교, 세메스*

Large-area Synthesis of Well-aligned, Thin Multi-walled Carbon Nanotubes at Low Temperature

Young Rae Kim, Ingoo Jang, Jung Keun Cho*, Hosoo Hwang*, Byung Yun Kong* and Naesung Lee
Sejong Univ., System Engineering Mega Solution*

Abstract : 플라즈마 열화학기상 증착법으로 Fe-Ni-Co 3원계 촉매합금을 이용하여 442°C의 저온에서 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 수소의 유량이 일정할 때 아세틸렌의 유량이 감소함에 따라 성장속도가 증가하였다. 합성된 탄소나노튜브는 약 8.4 nm의 직경과 5.5 μm의 길이를 보였으며, 기판에 대해 수직으로 성장되었다. 4인치 웨이퍼 위에서도 전면적에서 균일한 성장을 보였다.

Key Words : Multi-walled carbon nanotube, Low temperature, PECVD

1. 서 론

탄소나노튜브는 튜브 형태의 독특한 기하학적 특징과 우수한 전기적, 열적, 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 새로운 나노물질로 많은 주목을 받아왔다[1]. 다양한 분야에서 응용이 기대되는 탄소나노튜브는 그 분야에 따라 합성방법 및 물성이 각각 최적화 되어야 한다. 특히 트랜지스터 등의 전자소자와 평판디스플레이 등에 응용을 하기 위해서는 기판 및 제조공정 등의 제약 때문에 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 합성해야 한다[2,3]. 탄소나노튜브는 주로 레이저 증발법, 아크 방전법, 화학기상 증착법 등에 의해 제조되어왔지만 기판 위에서의 합성은 합성온도, 공정 호환성, 선택성장 등의 제약으로 인해 대개 화학기상 증착법으로 이루어져왔다[1]. 화학기상 증착법 중에서도 특히 저온합성은 플라즈마를 이용한 방법이 가능성이 가장 높을 것으로 기대를 모으고 있다[4]. 본 연구에서는 플라즈마 화학기상 증착법으로 442°C에서 4인치 크기의 웨이퍼 위에 8.4 nm의 직경과 5.5 μm의 길이를 갖는 다중벽 탄소나노튜브를 수직으로 정렬시켜 합성하였다.

2. 실험

2×10^{-5} torr에서 p-Si(100) 웨이퍼에 50 nm 두께의 Ti 확산방지층, 18 nm 두께의 Al 하부층, 그리고 1 nm 두께의 Invar(52%Fe-42%Ni-6%Co) 촉매금속층을 열증발법으로 연속해서 증착하였다. 그림 1은 합성에 사용된 장비의 개략도이다. 챔버 내부에 히터를 두어 넓은 기판에 효율적으로 열에너지를 공급하고자 하였으며, inductively coupled plasma(ICP) 안테나를 설치하여 rf 플라즈마를 생성하였다. 0.7 torr의 수소 분위기에서 기판을 어닐링한 후 저온에서

도 쉽게 분해가 되는 아세틸렌을 공급하여 442°C에서 탄소나노튜브를 합성하였다.

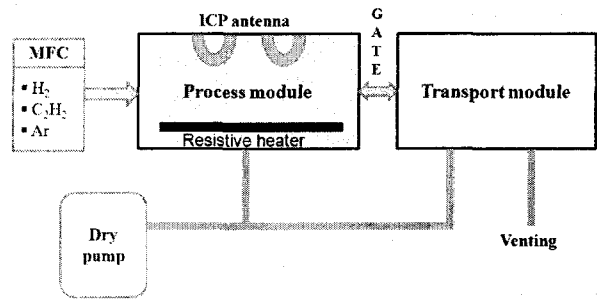


그림 1. 대면적 기판 합성을 위한 ICP 화학기상증착 장치 개략도.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서의 두드러진 합성 특징 중 하나는 아세틸렌 유량에 따른 탄소나노튜브의 성장 길이 차이이다. 그림 2는 수소의 유량이 150 sccm으로 일정할 때 아세틸렌의 유량이 30 sccm에서 5 sccm으로 감소함에 따라 탄소나노튜브의 길이가 증가하고 있으며 5 sccm 이하로 줄어들 경우 길이에 변화가 없음을 보여주고 있다. 이는 기판온도에서 촉매가 가진 탄소의 고용한계를 3~5 sccm으로도 충분히 채울 수 있다는 것을 의미한다. 아세틸렌의 유량을 그 이상으로 높일 때 성장 길이가 감소하는 이유는 아세틸렌의 분해로 인해 생성되는 수소원자의 예칭 때문인 것으로 사료된다. 수소와 탄화수소 혼합가스에서 수소 원자는 H-H 결합(435 kJ/mol)보다는 C-H 결합(244 kJ/mol)이 깨져 공급된다. 따라서 아세틸렌의 공급량이 증가할수록 이것으로부터 분해되어 생성되는 수소원자의 양이 증가하여 탄소

나노튜브가 더 심하게 에칭되는 것으로 판단된다. 이는 아세틸렌 공급량이 3 sccm에서 30 sccm으로 증가할 때 Rama 분광법으로 측정된 G 피크에 대한 D 피크 강도의 비가 1.3에서 1.0으로 감소하는 것과도 일치하는 것이다.

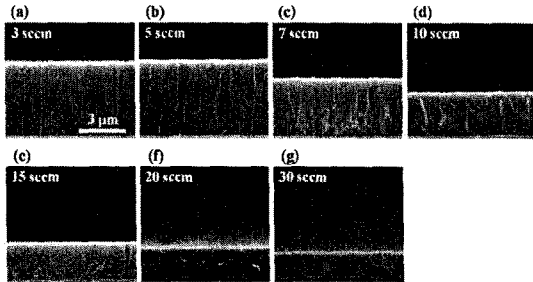


그림 2. 아세틸렌 유량 변화(3~30 sccm)에 따라 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진.

길이가 긴 탄소나노튜브를 얻기 위해서는 성장속도가 빨라야 할 뿐만 아니라 촉매의 수명이 길어야 한다. 촉매의 활성도는 온도의 함수이므로, 합성온도가 낮으면 그 활성도는 낮을 수밖에 없다. 활성도가 낮더라도 촉매의 수명이 길면 탄소나노튜브의 성장 길이를 증가시킬 수 있다. 촉매의 수명이 짧은 것은 촉매 poisoning 때문인 것으로 알려져 있다[5, 6]. 그림 3에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브는 대개 15분 정도를 지나면 성장이 멈추는 경향을 보였다. 그러나 아세틸렌의 유량을 5 sccm으로 줄이면 이 포화시간이 약 30분 정도까지 늘어나 합성된 탄소나노튜브의 길이가 크게 증가하였다. 그림 4는 플라즈마 화학기상 증착법으로 합성한 탄소나노튜브의 직경분포 및 HRTEM 사진이다 평균 직경은 약 8.4 nm이며, 대개의 경우 wall 수는 4~12개이었다.

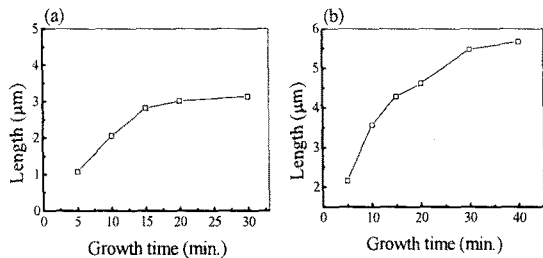


그림 3. 시간에 따른 탄소나노튜브의 길이 성장 특성: (a) 아세틸렌 10 sccm, (b) 아세틸렌 5 sccm.

아세틸렌 유량 5 sccm, 기판온도 442 °C에서 4인치 기판 위에 합성한 결과, 그림 5에서와 같이 전면적에서 탄소나노튜브가 균일하게 성장하였다.

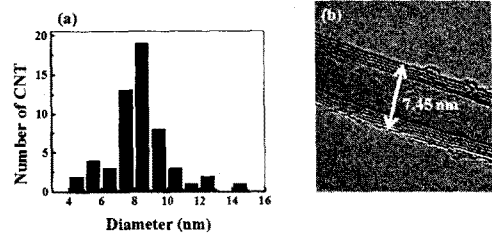


그림 4. (a) 탄소나노튜브의 직경 분포 및 (b) HRTEM 사진.

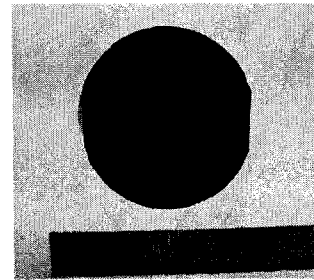


그림 5. 대면적 기판 위에 합성된 탄소나노튜브 사진.

4. 결론

본 연구에서는 플라즈마 기상합성 증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 442°C의 저온에서 합성하였다. 아세틸렌 유량이 감소함에 따라 탄소나노튜브의 성장 길이가 증가하였다. 최적조건에서 합성된 탄소나노튜브는 약 8.3 nm의 직경과 5.5 μm의 길이를 나타내었다. 4인치 웨이퍼 전면적에서 탄소나노튜브가 균일하게 합성되어 대면적 증착의 가능성을 보였다.

참고 문헌

- [1] M Meyyappan, Lance Delzeit, Alan Cassell and David Hash Plasma Sources Sci. Technol. **12** 205-216 (2003)
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A and de Heer W A Science **297** 787 (2002)
- [3] Snow E S, Novak J P, Campbell P M and Park D Applied Physics Letters **82** 2145 (2003)
- [4] Yo-Sep Min, Eun Ju Bae, Byung Seok Oh, Donghun Kang and Wanjun Park JACS **127** 12498-12499 (2005)
- [5] Guangyu Zhang, David Mann, Li Zhang, Ali Javey, Yiming Li, Erhan Yenilmez, Qian Wang, James P. McVittie, Yoshio Nishi, James Gibbons, Hongjie Dai PNAS **102** 45 (2005)
- [7] H. Cui, G. Eres, J.Y. Howe, A. Purokzy, M. Varela, D.B. Geohegan D.H. Lowndes, Chemical Physics Letters **374** 222 (2003)