

플라즈마 화학기상증착법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 미세구조 분석

윤종성 · 윤준도*[†] · 박종봉** · 박경수**

경남대학교 대학원 재료공학과
*경남대학교 신소재공학부
**삼성종합기술원 AE 센터

Microstructure Analysis of Carbon Nanotubes Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Jongsung Yoon, Jondo Yun*[†], Jongbong Park** and Kyeongsu Park**

Department of Materials Engineering, Graduate School, Kyungnam University

*Division of Advanced Materials, Kyungnam University

**AE Center, Samsung Advanced Institute of Technology (SAIT)

(2005년 2월 18일 받음, 2005년 4월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Plasma enhanced chemical vapor deposition(PE-CVD) method has an advantage in synthesizing carbon nanotubes(CNTs) at lower temperature compared with thermal enhanced chemical vapor deposition(TE-CVD) method. In this study, CNTs was prepared by using PE-CVD method. The growth rate of CNT was faster more than 100 times on using Invar alloy than iron as catalyst. It was found that chrome silicide was formed at the interface between chrome layer and silicon substrate which should be considered in designing process. Nanoparticles of Invar catalyst were found oxidized on their surfaces with a depth of 10 nm. Microstructure was analyzed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy, and energy dispersive x-ray spectrometry. Based on the result of analysis, growth mechanism at an initial stage was suggested.

Key words carbon nanotubes, plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD), microstructure, mechanism.

1. 서 론

21세기 과학기술분야의 최대 화두인 나노기술은 세계 각국의 국가적 지원 아래 치열한 기술 확보 경쟁을 하고 있으며, 탄소나노튜브는 차세대 나노 전자소자의 핵심소재로서 주목 받고 있다. 특히 현재의 반도체 기술의 한계를 극복할 탄소나노튜브 메모리와 로직 소자 등 나노 전자소자 기술, 탄소나노튜브의 우수한 전계방출 특성을 이용한 전계 방출 에미터 및 디스플레이 응용기술, 넓은 표면적을 이용한 수소저장 연료전지 및 리튬 이온전지 응용기술, 나노 와이어, 나노캡슐, 나노 핀셋, 전자파 차폐 및 고강도 소재용 복합체, 고감도 나노 센서 등 무한한 응용 가능성을 보여주고 있다.¹⁻⁶⁾ 이러한 응용분야에 사용하기 위해서 탄소나노튜브의 정교한 합성기술이 필요하며 합성한 탄소나노튜브에 대한 특성평가가 필요하다. 전자현미경을 이용한 특성평가는 탄소나노튜브의 구조와 성분 관련 정보를 얻을 수 있으며 이를

통하여 성장 과정에 대하여 이해할 수 있게 된다.

탄소나노튜브의 성장은 탄소섬유의 성장모델인 VLS이론으로 설명된다.⁷⁻¹⁰⁾ VLS이론이란 촉매금속에 의하여 탄화수소가 분해되어 촉매금속내로 탄소원자의 확산과 포화가 일어나고 과포화된 탄소원자들이 촉매바깥으로 빠져나오면서 섬유가 성장되는 이론인데 탄소나노튜브 역시 이러한 성장메커니즘으로 성장되는 것으로 알려져 있다. 탄소나노튜브의 성장시에 촉매금속이 튜브의 아래쪽에 있으면서 튜브가 위 방향으로 성장하면 뿌리 성장모드가 되며 튜브의 위쪽에 있으면서 튜브가 촉매 금속의 아래쪽 방향으로 성장하면 머리 성장모드라고 한다. 탄소나노튜브가 어떤 모드로 성장할 것인가는 탄소나노튜브의 합성기술에 중요한 정보가 될 것이다.¹¹⁻¹⁴⁾

본 실험에서는 철과 인바합금 촉매를 사용하여 플라즈마 화학기상증착법으로 성장시킨 탄소나노튜브를 주사전자현미경, 투과전자현미경, 주사투과전자현미경 그리고 에너지분산 X선 분광기를 이용하여 분석하고 특성평가를 하였다. 성장 메커니즘을 이해하기 위하여 짧은 시간동안

[†]E-Mail : jdyun@kyungnam.ac.kr

성장시킨 성장 초기의 탄소나노튜브를 기판 상에 붙어 있는 그대로 투과전자현미경 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 철 촉매를 이용한 탄소나노튜브의 합성 및 평가

규소기판 상에 철 촉매금속을 35 nm 두께로 증착하였다. 증착한 기판을 700°C의 온도하에서 암모니아를 60 sccm의 유속으로 흘려주면서 플라즈마 전력을 600 W로 공급하여 전처리를 10분간 실시하였다. 전처리 후 온도를 700°C로 유지하고 암모니아와 함께 아세틸렌 30 sccm을 동시에 흘려주어 탄소나노튜브를 각각 1, 3, 5, 및 10분 동안 합성하였다. 합성된 탄소나노튜브는 기판 상에 붙어 있는 그대로 기판접합 단면 TEM 시편제작법으로 처리하고 주사전자현미경, 투과전자현미경으로 분석하였다.

2.2. 인바합금 촉매를 이용한 탄소나노튜브의 합성 및 평가

규소기판 위에 접착층으로 크롬을 100 nm 두께로 증착하고, 촉매층으로 인바합금 (Fe 52%, Ni 42%, Co 6%)을 10 nm 두께로 증착한 뒤, 플라즈마 화학기상증착

법으로 탄소나노튜브를 성장시켰다. 인바합금 증착후 430°C 온도와 4 토르의 진공 하에서 암모니아 가스를 3분간 흘려주며 평탄한 인바합금을 에칭하여 아일랜드로 만들기 위해 암모니아 플라즈마 전처리를 하였다. 이 때 플라즈마 파워는 500 W이고, 간격이 4 cm인 양극과 음극 사이에 550 V를 걸어주었다. 암모니아 플라즈마 처리 중에 기판온도는 500°C로 올려주었다. 전처리가 끝나면 암모니아 유속과 온도를 유지한 채 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 아세틸렌 가스를 챔버에 70 sccm의 유속으로 흘려주었다. 탄소나노튜브의 성장시간은 10 초로서 초기 성장 상태를 관찰하기 위해 시편을 기판접합 단면 TEM 시편제작법으로 처리하고 주사전자현미경, 투과전자현미경, 주사투과전자현미경으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 철 촉매를 이용한 경우의 탄소나노튜브의 성장 거동

Fig. 1은 철 촉매를 이용 플라즈마 화학기상증착법으로 성장시킨 주사전자현미경의 사진으로 각각 1, 3, 5, 10분 동안 성장시킨 것이다. 성장시간 1분일 때의 Fig. 1a를 보면 철 촉매층은 플라즈마 전처리 효과로 인하여

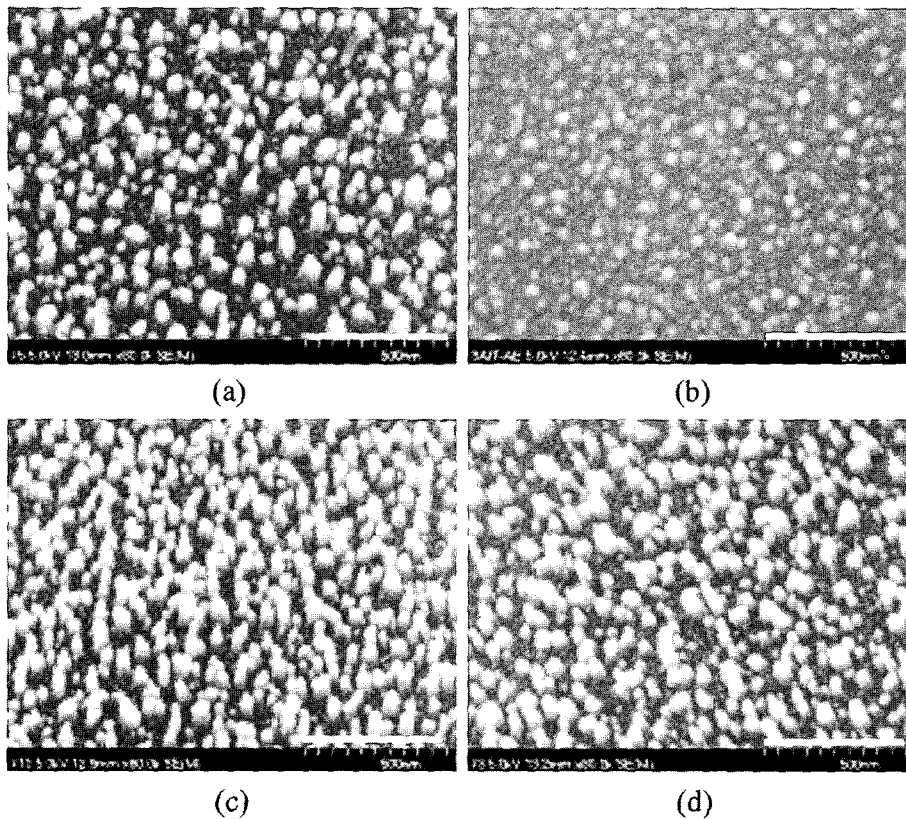


Fig. 1. FE-SEM images of carbon nanotubes synthesized from iron catalyst particles for (a) one, (b) three, (c) five, and (d) ten minutes by plasma enhanced chemical vapor deposition. Scale bar is 500 nm.

이미 입자가 형성되어 탄소나노튜브가 성장하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 1b-d에서 보면 시간이 증가할수록 튜브의 직경은 변하지 않으나 개수밀도가 증가하고 있으나 5분이나 10분이 되어도 뚜렷한 길이성장은 보이지 않았다. 이 시편을 기판접합 단면 TEM 시편제작법으로 처리하여 투과전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 시편 제작법이 성공적으로 작용하여 탄소나노튜브와 기판과 둘 사이의 계면이 잘 관찰되었다. 탄소나노튜브는 모두 기판에 수직 방향으로 성장하고 있으며 주사전자현미경 관찰에서와 마찬가지로 길이 성장이 크지 않아서 10분이 지나도 200 nm에 채 못 미치는 길이를 보이고 있다. Fig. 2b, 2c, 2d에서 보면 기판 표면이 움푹 움푹 들어간 모습에서 에칭효과로 인하여 기판이 식각된 모습을 관찰할 수 있고 시간이 경과할수록 식각이 깊이 진행되는 것을 알 수 있었다.

탄소나노튜브의 성장모드가 머리성장인가 뿌리성장인가를 규명하기 위하여 성장 초기의 1분 성장시킨 시편에서 고분해능 투과전자현미경 기법으로 촉매층이 입자화하는 순간을 관찰하였다. Fig. 3은 1분 성장 시 고분해능 투과전자현미경 사진으로 금속촉매 아래쪽으로(Fig. 3a)

또는 위쪽으로(Fig. 3b) 탄소결정들이 면을 이루면서 석출되고 있음을 보여준다. 이 사진은 머리성장과 뿌리성장의 초기 형태를 보여주고 있는데, 성장 모드를 결정짓는 것은 촉매입자와 기판과의 접촉면적과 관계있는 것으로 판단된다. 즉, 기판과 접촉도가 작은 촉매 입자는(Fig. 3a) 탄소가 입자 아래로 쉽게 성장하여 촉매를 들어 올리게 되고 머리성장모드로 성장하게 될 것이고, 반면 기판과의 접촉도가 큰 것은(Fig. 3b) 탄소가 입자 아래 보다는 위쪽으로 쉽게 성장하여 뿌리성장모드로 성장하게 될 것이다. 많은 탄소나노튜브를 관찰한 결과 플라즈마 화학기상증착법으로 합성한 탄소나노튜브는 대부분 머리성장모드로 성장하는 것으로 나타났다.

3.2 인바합금 촉매를 이용한 경우의 탄소나노튜브의 성장거동

인바합금 촉매를 증착한 기판에 플라즈마 전처리를 실시하기 전과 후의 단면 미세구조와 전처리후 10초간 탄소나노튜브를 성장시켰을 때의 단면 모습을 주사전자현미경으로 관찰하였다(Fig. 4) 전처리 전에는 10 nm 두께의 인바합금과 100 nm 두께의 크롬으로 이루어진 기판

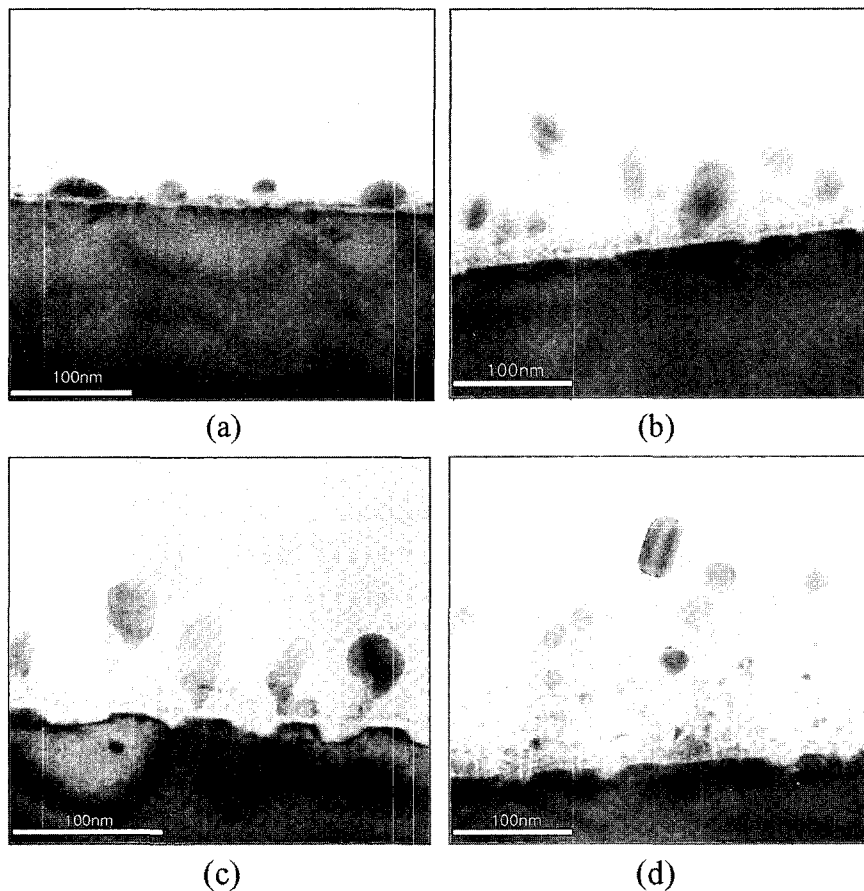


Fig. 2. TEM image of carbon nanotubes synthesized from iron catalyst particles for (a) one, (b) three, (c) five, and (d) ten minutes by PE-CVD. Note that catalytic metals are located on top of tubes.

상의 막 두께는 110 nm이었으나(Fig. 4a) 전처리 후 약 300 nm로 크게 증가하였으며(Fig. 4b) 두께만 증가한 뿐만 아니라 한 층의 막이 더 생긴 것을 알 수 있었다.

또한 표면층의 거칠기가 크게 증가한 것으로 볼 때 플라즈마 전처리 에칭효과가 충분히 있음을 알 수 있었다. 새로 생긴 층에 대한 식별을 위해 주사투과전자현미경

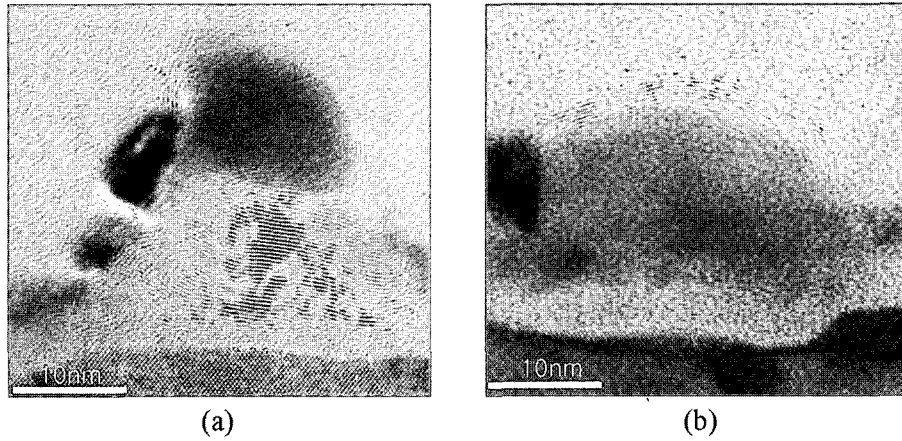


Fig. 3. High resolution TEM image of carbon nanotubes which were grown for a minute by PE-CVD showing (a) tip growth, and (b) base growth mechanism.

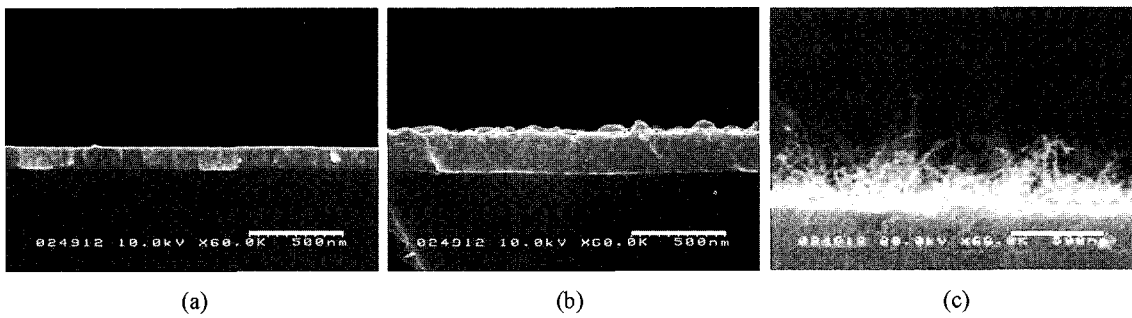


Fig. 4. SEM images of (a) silicon substrate with invar and chrome layer on top before pretreatment and (b) silicon substrate with invar, and chrome layer on top after pretreatment, and (c) carbon nanotubes grown on the substrate by PE-CVD for 10 seconds.

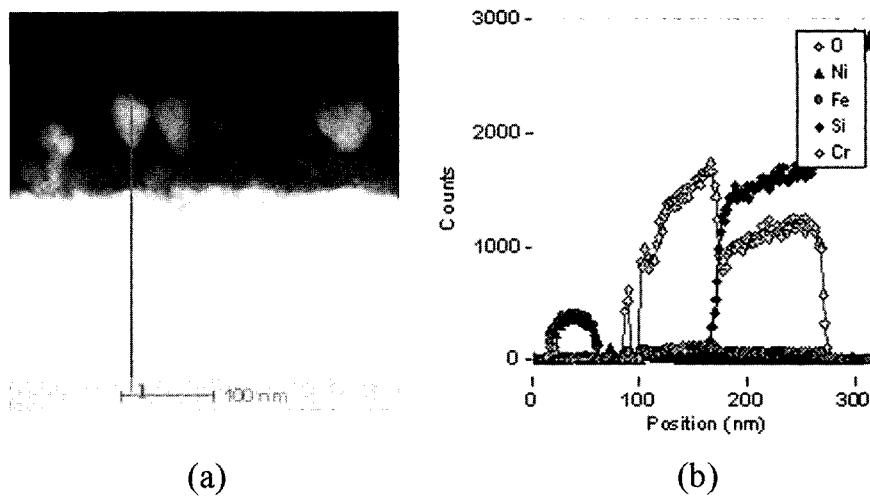


Fig. 5. Result of STEM/EDS line profile analysis from the tip of carbon nanotubes to silicon substrate (a) STEM image showing the line of analysis, and (b) EDS line profile showing the change of major elements composition along the line.

(STEM)과 에너지분산 X선 분광분석(EDS)으로 산소, 니켈, 철, 규소, 크롬 성분에 대한 라인프로파일 분석을 실시하였다. 그 결과, Fig. 5b에서처럼 50 nm 크기의 촉매 금속입자 밑으로 약 100 nm의 순수 크롬층이 존재하며 그 아래에 100 nm 정도까지 크롬성분과 규소성분 피크가 관찰되므로 규화크롬 층이 생성된 것을 알 수 있었다. 이는 전처리과정에서 크롬 원자가 확산하고 기판상의 규소와 반응하여 규화크롬이 생성된 것으로 생각된다. 규화물은 반도체산업에서 반도체와 도체와의 밴드갭 차이에 의한 저항값을 낮춰주는 재료로서¹⁵⁾ 탄소나노튜브가 전계방사소자로의 응용시 하부 전극층으로 크롬을 사용하면 탄소나노튜브의 합성과정에서 생성되는 규화크롬으로 인하여 저항값의 변화로 인한 전계방출특성에 영향을 미치리라 예상되므로 설계시에 고려하여야 할 것이

다. Fig. 4c에 보면 300~500 nm의 길이의 탄소나노튜브가 기판상에 무질서하게 자란 것을 알 수 있으며 이는 10초라는 짧은 성장시간을 고려하여 볼 때 인바합금 촉매의 경우가 철 촉매의 경우보다 성장속도가 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.

기판접합 단면 TEM 시편제작법으로 처리하여 탄소나노튜브가 기판상에 붙어 있는 채로 TEM 관찰하였다. Fig. 6a의 원으로 표시한 촉매입자의 표면 부분에 대한 고분해능 투과전자현미경관찰 결과 Fig. 6b에서처럼 표면 부위에 촉매 금속보다 더 큰 면간 거리를 갖는 결정질 물질이 존재하였다. 이 물질에 대한 식별을 위하여 주사투과전자현미경(STEM)과 에너지분산 엑스선분광분석(EDS)를 이용하여 성분분석을 하였다. Fig. 7a는 주사투과전자현미경의 고각환형암시야(HAADF) 영상으로 원자

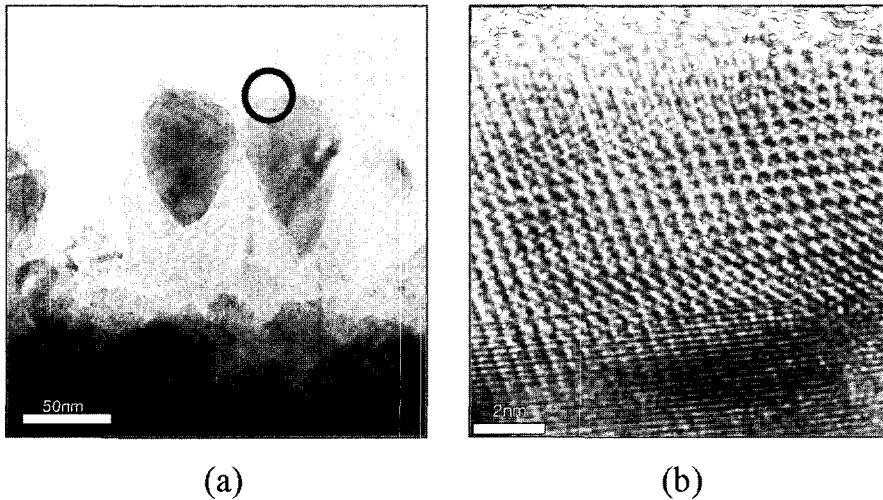


Fig. 6. (a) Cross-sectional TEM image of the carbon nanotubes and nanoparticles of catalytic metal at the tip of tubes, and (b) high resolution image from the circled area of image (a).

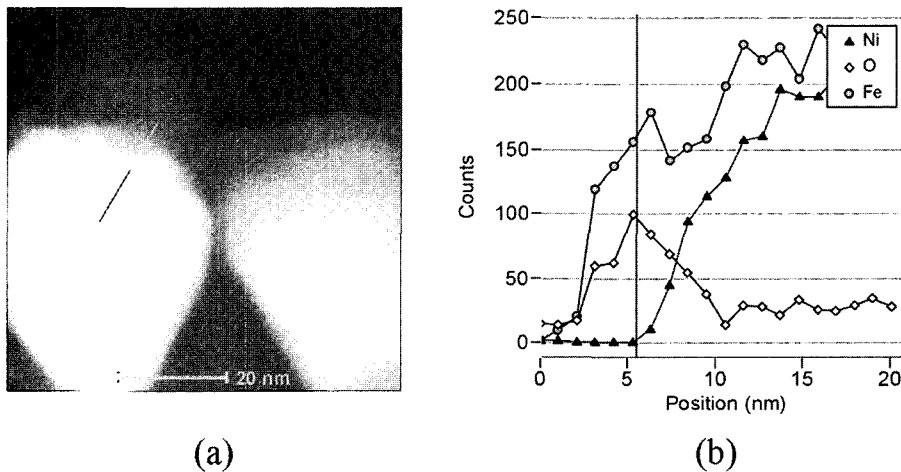


Fig. 7. The EDS analysis for the surface area of nano-particle at the tip of carbon nanotube, (a) STEM image for the line analysis, and (b) result of EDS line profile

번호 콘트라스트가 작용하여 촉매금속이 뚜렷하게 보였다. Fig. 7b는 Fig. 7a의 선을 따라 시행한 라인 프로파일 분석결과로 철, 니켈, 산소가 분석되었으며 표면에서부터 약 10 nm 두께의 산화물층이 존재하며 니켈은 표면으로부터 5 nm 깊이에서부터 증가하는 것에서 볼 때 표면에 있는 결정질 물질은 산화철임을 알 수 있었다. 표면이 산화된 원인은 불명확하지만 합성 후 온도를 내리는 도중에 챔버 안에 존재하는 미량 산소 때문에 생성된 것으로 추정된다.

4. 결 론

플라즈마 화학기상증착법으로 합성한 탄소나노튜브의 미세구조 분석결과는 다음과 같다.

(1) 탄소나노튜브의 성장 모드는 촉매 입자와 기판과의 접촉도에 따라 결정되었다. 접촉도가 작으면 머리 성장모드로, 접촉도가 크면 뿌리 성장모드로 성장하였다. 탄소나노튜브는 대체로 머리 성장모드로 성장하였다.

(2) 철 촉매의 경우 탄소나노튜브의 성장은 시간이 경과함에 따라 길이 성장이 느리게 진행된 반면에 튜브의 개수밀도가 증가하는 방식으로 진행되었다. 인바합금 촉매의 경우는 철 촉매의 경우보다 100배 이상 빠른 속도로 탄소나노튜브가 성장하였다.

(2) 기판 상에 중간 크롬층이 존재할 경우 고온에서의 확산에 의하여 크롬과 규소의 계면에 100 nm 두께의 규화크롬층이 형성되었다. 이는 전계방출소자로의 응용시 전계방출 특성에 까지 영향을 미칠 것으로 예상되므로 소자 설계과정에서 고려되어야 할 것이다.

(3) 인바합금의 촉매금속의 표면 부분에 약 10 nm의 산화층이 형성되었다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문 게재 연구비 지원으로 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Desselhaus, *Science*, **286**, 1127 (1999).
2. S. J. Tans, R. Alwin, M. Verschuereen and C. Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998).
3. P. L. McEuen, *Nature*, **393**, 15 (1998).
4. P. G. Collins, M. S. Arnold and P. Avouris, *Science*, **292**, 706 (2001).
5. J. H. Hafner, C. L. Cheung and C. M. Lieber, *Nature*, **398**, 761 (1999).
6. P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and W. A. de Heer, *Science*, **283**, 1513 (1999).
7. W. B. Downs and R. T. K Baker, *J. Mater. Res.*, **10**(3), 625-633 (1995).
8. A. L. Cara and D. L. Trimm, *Carbon*, **16**(6), 505-506 (1978).
9. H. Yumoto, R. R. Hasiguti and T. Watanabe, *J. Crystal growth*, **87**(1), 1 (1988).
10. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(10), 677 (2003).
11. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou and G. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **299**(1), 97 (1999).
12. C. J. Lee and J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(21), 3397 (2000).
13. C. J. Lee and J. Park, *J. Phys. Chem. B*, **105**(12), 2367 (2001).
14. R. T. K. Baker, *Carbon*, **27**, 315 (1989).
15. N. S. Saks, P. L. Heremans, L. Van den Hove, H. E. Maes, R. F. DeKeersmaecker and G. J. Declerck, *IEEE Trans. Electron Device*, **ED-33**(10), 1529-1534 (1986).