

ICP-CVD 방법을 이용한 탄소나노튜브의 제작 및 물성분석

장석모, 김영도, 박창균, 엄현석, 박진석  
 한양대학교 전자전기제어계측공학과

Characterization of structural properties of CNTs grown by ICP-CVD

Seok-Mo CHANG, Young-Do KIM, Chang Kyun PARK, Hyun-Seok UHM, Jin-Seok PARK  
 Dept. of Electronic Electrical Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) were grown with high density on a large area of Ni-coated silicon oxide substrates by using an inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD) of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at temperatures ranging from 600 to 700°C. The Ni catalyst was formed using an RF magnetron sputtering system with varying the operating pressure and exposure time of NH<sub>3</sub> plasma. The surface morphology of nickel catalyst films and CNTs was examined by SEM and AFM. The graphitized structure of CNTs was confirmed by Raman spectra, SEM, and TEM. The growth of CNTs was observed to be strongly influenced by the surface morphology of Ni catalyst, which depended on the pre-treatment time and growth temperature. Dense CNTs with uniform-sized grains were successfully grown by ICP-CVD.

network는 일체형이며, 1000W용으로서 주파수는 13.56MHz를 사용하였으며 190~230V<sub>AC</sub>±5%를 사용하였다. 그리고, RF 전력을 공급할 때 발생하는 열을 제거하기 위해 코일주위에 냉각수관을 설치하였으며, 플라즈마를 발생시키는 암모니아(NH<sub>3</sub>), 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)등의 가스들은 가스혼합기내에서 골고루 섞인 후에 아래쪽 수직방향으로 분사되도록 설계하였다.

그림1은 ICP-CVD 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험 초기에는 기판 아래쪽에 직류 음극 바이어스(0~300V)를 인가해 플라즈마의 밀도를 높이는 실험을 수행하였으나, 음극 바이어스 전압이 인가됨과 동시에 플라즈마가 떨리는 현상이 관찰되었고, 음극 바이어스의 세기가 커짐에 따라 플라즈마의 떨림현상도 점점더 심한 형태로 나타남이 보여졌다. 또한 플라즈마의 안정성 실험을 위해 다양한 형태의 실험이 수행되었고, 반응기 내부의 가스유량을 60~80sccm의 암모니아와 15~40 sccm의 아세틸렌가스를 흘려주었을 때 가장 안정한 형태의 플라즈마가 형성됨이 관찰 되어졌는데 이는 ICP-CVD 반응기 내에서의 플라즈마의 안정성은 공정 압력과 밀접한 관계가 있음을 나타내는 것이며, 플라즈마가 안정된 상태에서는 압력이 미세하게 상승하거나 하강하여도 플라즈마는 심한 떨림 현상을 나타내었는데, 공정압력을 적정 구간에 도달되도록 조건을 재설정 해주면, 플라즈마는 다시 안정화 되어 스트림 형태로 기판방향에 수직하게 분사되는 모습이 관측되었다.

1. 서론

1991년 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)가 처음 발견된 이후로<sup>[1]</sup>, 탄소 나노튜브가 갖는 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성, 뛰어난 전계방출 특성<sup>[2]</sup> 등으로 인해, 탄소나노튜브는 여러 분야에서 차세대 반도체 재료로서의 응용 가능성이 높아 최근 활발한 연구가 진행되고 있으며, 그에 따른 다양한 성장방법이 대두되고 있다. 특히, 평판 형태의 PECVD 장치를 이용한 탄소나노튜브의 합성은 성장온도 감소 측면에서는 장점이 있지만, 대면적 기판위에 균일하게 성장시키기 어려운 단점이 있으며, 활성화된 라디칼의 생성이 매우 급격하게 일어나기 때문에 성장 시 실제 반응 가스비 조절이 어려워 탄소나노튜브의 성장 조절에 한계가 있을 뿐만 아니라 강력한 수소 플라즈마에 노출되어야만 하는 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 합성가스비의 제어가 쉬운 뿐만 아니라 수소 플라즈마에 노출되지 않으며, 하부 스트림(down stream) 방식으로 고밀도의 대면적 플라즈마를 갖는 분리형(remote type) 유도결합 플라즈마 화학 기상증착(ICP-CVD) 장치를 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 실험을 위한 ICP-CVD장치는 크게 플라즈마 발생 반응기, 증착 반응기, 반응 압력을 낮추기 위한 펌핑(pumping)장치, 가스공급 장치 등으로 분류할 수 있다. 유도 결합 플라즈마 반응기는 유도 코일을 이용한 분리형이며, 반응기는 효과적인 플라즈마의 유지와 혹시 발생할지도 모르는 반응기체에 의한 부식을 막을 수 있도록 제작되었다. RF 발생장치와 자동식 matching

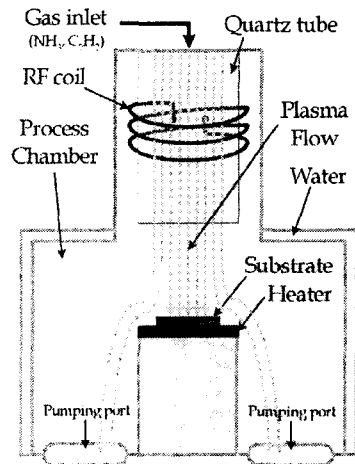


그림1 탄소나노튜브 제작에 사용된 ICP-CVD 반응기의 개략도

탄소나노튜브의 성장실험에 사용된 기판은 열 산화기법으로 성장시킨 산화규소막(SiO<sub>2</sub>) 완충층(5000Å)을 17mm×17mm 크기의 (100) p-type 실리콘(Si)위에 증착

하여 사용하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 장치(공정압력 3~10 mTorr)를 이용하여 증착한 니켈(Ni) 박막(1300 ~ 1600Å)을 탄소나노튜브 성장 시 촉매금속으로 사용하였고, 이때 RF 스퍼터링 장치의 반응기 내부 최저 도달 압력은  $2 \times 10^{-6}$  Torr였으며, 공정압력 6~10 mTorr, RF전력 30~80W 그리고 증착시 기판의 온도는 190°C였다. 촉매금속의 전처리는 암모니아(40~100sccm) 플라즈마를 이용하여 5분간 공정하였으며, 기판온도는 600~700°C, 작업압력은 0.5 Torr, RF전력은 180W를 인가해 전처리 공정을 수행하였다. ICP-CVD로 성장시킨 탄소나노튜브는 아세틸렌과 암모니아의 혼합기체를 원료가스로 하여 기판온도 600~700°C에서 성장시켰으며, 아세틸렌의 유량은 15~40 sccm, 암모니아의 유량은 40~80sccm 아세틸렌과 암모니아의 혼합 가스비는 1:2~1:6까지 변화시키면서 공정을 수행하였다. 또한 완충막에 대한 효과도 고려하기 위해, 실리콘 기판위에 촉매금속을 완충막 없이 증착하여 탄소나노튜브를 성장하는 실험도 수행하였다.

스퍼터링 시스템으로 증착한 니켈박막의 표면 형태, 두께 및 거칠기 그리고, 암모니아 가스를 이용해 전처리 과정을 수행한, 니켈의 표면 형상은 AFM(Park Instrument), SEM(JSP-6330F, JEOL), Surface Profilometer(DEKTAK 3030) 등을 사용하였으며, ICP-CVD를 이용해 증착한 탄소나노튜브의 결합형태 및 결합구조는 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 분석하였고, 분석에 사용된 광원은 514.532nm 파장의 아르곤(Ar) 레이저이며, 측정 시 laser의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 power(3mW)로 설정하였고, 장비의 분해능은  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  이었다. 또한 SEM과 TEM(JEM-2010, JEOL)을 이용하여 탄소나노튜브의 성장형태, 결합 및 비정질 탄소의 존재여부를 관찰하였다.

## 2.2. 결과 및 고찰

그림2는 RF-스퍼터링 장치에 의해 제작된 공정압력에 따른 촉매 금속의 표면형태를 보여주는 SEM사진인데, RF-스퍼터링 장치를 이용해 증착한 니켈박막은 공정압력에 대해서 표면형태가 매우 다양한 형태로 나타남을 알 수가 있었다. 공정압력은 6~9mTorr까지 변화시켰으며 나머지 증착조건(60W, 30min)은 동일하게 설정하였다. 공정압력에 따른 두께 변화는 100~300Å 미만이었다. 그림에서 보여진 바와 같이 그림(a)와 (b)는 (c)와 (d)에 비해 니켈 입자들의 크기가 매우 불균일 하며, 사각형 모양의 크고 둥근 입자들의 수가 매우 많음을 알 수가 있다. (a)와 (b)를 기판으로 사용한 탄소나노튜브는 성장시 기판과 나노튜브의 접착력이 좋지 않으며, 증착후 탄소나노튜브의 박막이 peel up되는 현상이 자주 나타났다. 반면에 (c), (d)를 이용해서 성장시킨 탄소나노튜브는 (a), (b)에 비해 기판과의 접착력이 우수 하였으며, 탄소나노튜브 박막의 peel up현상도 현저히 감소되었다. 이러한 결과는 촉매금속으로 사용된 니켈박막의 표면형태가 ICP-CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 성장에 상당한 관련이 있음을 보여주는 것이다.<sup>(3),(5),(7)</sup>

그림3은 기판 온도에 따른 탄소나노튜브의 성장특성을 고찰하기 위해 산화규소 완충막(5000Å)위에 촉매금속인 니켈박막(~1600Å)을 증착한 시료를 ICP-CVD 장치의 반응기에 넣은후, 암모니아(80sccm) 플라즈마를 이용해 니켈표면의 전처리를 700°C에서 5분간 수행한후, 아세틸렌과 암모니아를 원료가스로 하여 ICP-CVD로 성장시킨 탄소나노튜브를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 기판온도(도달시간 420초)를 600~700°C로 조절하면서 15분간 탄소나노튜브를 성장시켰으며, 공정압력은 약 0.6Torr정도였다.

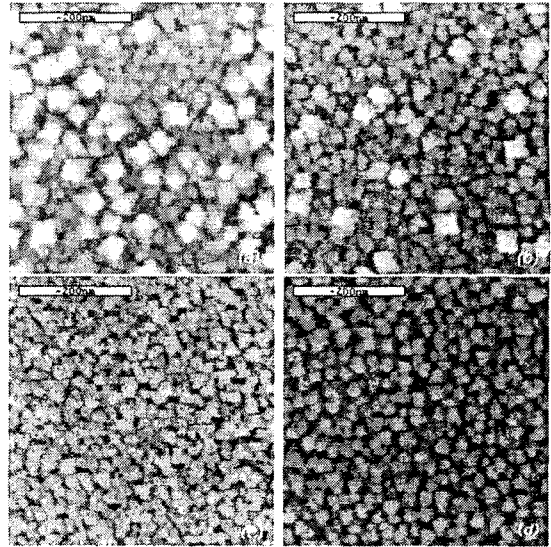


그림2 공정압력에 따른 촉매금속의 표면형상 SEM 사진 : (a) 6 mTorr, (b) 7 mTorr, (c) 8 mTorr, (d) 9 mTorr

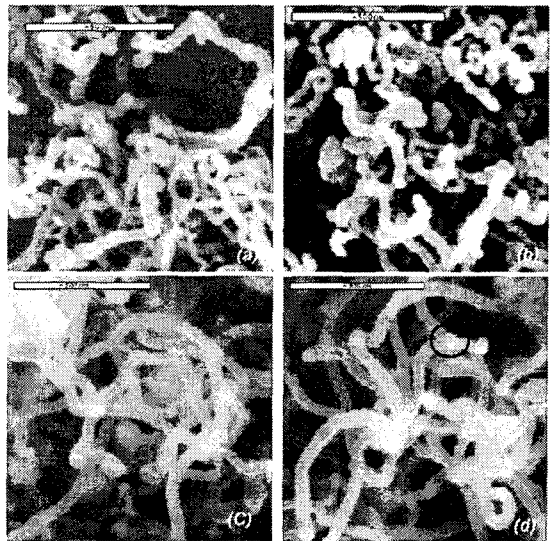


그림3 기판 온도 (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 700°C, 15분, (d) 700°C, 20분에서 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진

그림3(a)는 600°C에서 성장시킨 나노튜브인데 튜브의 직경이 다양하고, 튜브의 형태가 상당히 불균일한 모습을 보여준다. 그림3(b)는 650°C에서 성장된 나노튜브인데 (a)에서 관찰된 튜브형태보다는 직경이 균일하지만, 튜브의 형태가 불균일하며, 아직까지 탄소나노튜브의 합성조건이 최적화되지 않아서 탄소나노튜브의 성장밀도가 매우 낮고, 수직 배향이 되지 않았으며, 또한 탄소나노튜브 이외에도 기판표면에 비정질 탄소도 보이는 입자가 다양으로 존재함을 알 수 있었습니다.<sup>(7)</sup> 그림3(c)와 (d)는 700°C에서 성장시킨 나노튜브인데 (a), (b)에 비해서 튜브의 직경이 상당히 균일하고, 고밀도의 튜브가 성장되었다. 튜브의 형태도 완벽한 수직배향은 아니지만, (a), (b)에 비해서는 수직배향이 형성된 형태이다. (c)와 (d)는 증착시간은 다르지만, 튜브의 형태가 유사하므로, 어느 정도의 성장이 진행되면, 합성시간은 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

그림4는 산화규소막 위에 촉매금속으로 니켈을 증착시킨 후, 기판온도 700°C에서 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 그림4(a)는 뿌리 근처에서 관찰된 탄소나노튜브인데 안정된 면구조를 가지는 그라파이트 결합형태를 보이고 있지만, 표면에서의 결합도 많은 것으로 관찰되어진다. 그림4(b)은 기판온도 700°C에서 ICP-CVD로 합성시킨 탄소나노튜브 팁(tip)사진이다. 위에서 언급한 사진중 그림3(d)에 표시한 검은색 원 부분을 고배율 확대영상으로 촬영한 것인데 탄소나노튜브의 팁이 약간 평평한 곡면의 형태를 보여주고 있으며, 검은색 원으로 표시된 팁의 끝 부분은 촉매금속에 의해 막혀있음을 볼 수 있다.<sup>[4],[10]</sup> 또한 튜브의 직경은 30~50nm정도의 크기를 나타낸다.

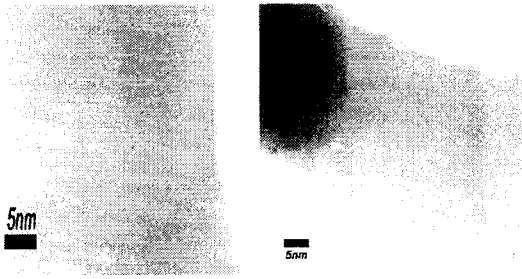


그림4 기판 온도 700°C에서 성장된 탄소나노튜브의 TEM사진 : (a) 뿌리 영역 (b) 촉매 영역

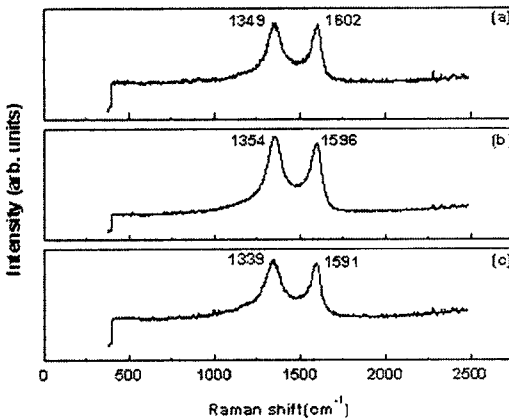


그림5 ICP-CVD 방법을 이용하여 제작한 탄소나노튜브의 Raman Spectra : (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 700°C

그림5는 600~700°C의 공정온도에서 ICP-CVD 방법(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(20sccm):NH<sub>3</sub>(80sccm)=1:4, 0.6 Torr)으로 성장시킨 탄소나노튜브의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 1590~1600(G-peak)cm<sup>-1</sup> 부근의 날카로운 peak들은 전형적인 그라파이트의 구조를 나타내는 G-line인데, 그림3에서 보여진 탄소나노튜브들이 그라파이트 면구조로 잘 형성되어 성장했음을 나타낸다.<sup>[6]</sup> 1740cm<sup>-1</sup>부근에서 2차 peak들이 존재하지 않는 것이 관찰되는데 이것은 ICP-CVD로 합성시킨 탄소나노튜브가 SWNTs(single wall carbon nanotubes)가 아니라라는 것을 보여주고 있으며,<sup>[6]</sup> 온도가 증가함에 따라 1600cm<sup>-1</sup>부근의 G-peak의 위치가 조금씩 변화하는 것을 볼 수 있는데 이러한 현상은 Raman spectra가 SWNTs의 특성을 나타내는 peak부근으로 전이되는 것으로 보여진다.<sup>[6]</sup> 1340~1350(D-peak)cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나는 peak들은 비정질 탄소 또는 결합을 나타내는

peak들이다.<sup>[9]</sup> SEM과 TEM으로 관찰한 결과 저온에서 성장시킨 탄소나노튜브 부근에는 비정질 탄소가 보이는 탄소입자가 다량으로 포함되어 있었고, 700°C이상에서 관찰되어진 나노튜브들은 튜브 근처에 비정질 탄소가 보이는 입자가 현저히 줄었음에도 불구하고, 날카로운 peak들이 발견되는데 그러한 이유는 탄소나노튜브를 이루고 있는 그라파이트면의 결합이 크기 때문인 것으로 사료되는데, 이러한 결과는 그림4(a)의 TEM사진 결과와도 일치한다.

### 3. 결론

본 논문에서는 유도결합 플라즈마 화학기상 장치를 이용해 탄소나노튜브를 합성하였다. ICP-CVD를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킬 때, 촉매물질로 쓰이는 전이금속 박막의 표면 형태가 나노튜브의 성장에 매우 중요한 영향을 끼침을 알 수 있었다. 또한 기판의 온도가 증가함에 따라서 탄소나노튜브의 밀도가 증가하고 수직 성장된 형태의 나노튜브가 생성 되었으며, 튜브의 그라파이트면은 안정화 되었으나 표면은 많은 결합이 있는 결정구조를 보여주고 있다. ICP-CVD로 성장시킨 탄소나노튜브의 팁은 끝부분이 촉매금속에 의해 막혀있고, 팁 형상이 곡면형태를 가지고 있는 것이 관찰되었다. 또한 비정질 탄소와 그라파이트면의 결합이 없고, 수직방향으로 성장된 탄소나노튜브 실험조건을 최적화를 위해 지속적인 연구를 수행 중에 있다.

### (참고문헌)

- [1] Sumio, Ijima et al., carbon nanotubes and their recent developments, IEEE, (520~525), 1998
- [2] J.M. Bonard, J.P.Salvetat, T.Stockli, W.A.de Heer, L.Ferro, and A. Chatelain, "Field emission from single-wall carbon nanotubes films", Appl. Phys. Lett., 73(pp.918~920)
- [3] Y.H.Lee, et al., D.C.Chung "Effect of surface morphology of Ni thin film on the growth of aligned carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. phys, 88(pp.4898~4903), 2000
- [4] Y.C.Choi, D.J.Bae, Y.H.Lee, B.S.Lee, I.T.Han, W.B.Choi, N.S.Lee, J.M.Kim "Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", SYMTHESIC METALS, 108(pp.153~163), 2000
- [5] J.H.Han, H.J.Kim, M.H.Yang, C.W.Yang, J.B.Yoo, C.Y.Park, Y.H.Song, K.S.Nam, "Effects of thickness of Ni layer deposited on glass substrate on the growth and emission properties of carbon nanotubes" Materials Science and Engineering C 16(pp.65~68), 2001
- [6] Chris Bower, Otto Zhou, Wei Zhu, D.J.Werder, Sungho Jin, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 77(17)(pp.2767~2769), 2000
- [7] Y.C.Choi, D.J.Bae, Y.H.Lee, B.S.Lee, G.S.Park, W.B.Choi, N.S.Lee, J.M.Kim, "Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature", J. Vac. Sci. Technol. A 18(pp.1864~1868), 2000
- [8] A.M. Rao, et al., "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science, 275(pp.187~191), 1997
- [9] C.J.Lee, J.H.Park "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition", Carbon, 39(pp.1891~1896), 2001
- [10] Masako Yudasaka, Ric Kikuchi, Yoshimasa Ohki, Etsuro Ota, Susumu Yoshimura, "Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation", Appl. Phys. Lett., 70(14)(pp.1817~1818), 1997