

패터닝된 Ni 촉매 금속 위에서의 탄소나노튜브 성장

방윤영*, 장원석, 한창수(한국기계연구원)

Selective growth of carbon notubes by patterning nickel catalyst metal

Y. Y. Bang, W. S. Chang, and C. S. Han(KIMM)

ABSTRACT

Aligned carbon nanotubes(CNTs) array were synthesized using direct current plasma-enhanced chemical vapor deposition. The nickel microgrids catalyzed the growth of carbon nanotubes which take on the area of the nickel microgrids. Selective growth of areas of nanotubes was achieved by patterning the nickel film. CNTs were grown on the pretreated substrates at 30% C₂H₂:NH₃ flow ratios for 10min. Carbon nanotubes with diameters about 20 nanometers and lengths approximately 720 nanometers were obtained. Morphologies of carbon nanotubes were observed by FE-SEM and TEM.

Key Words : Carbon nanotubes (탄소나노튜브), Plasma-enhanced chemical vapor deposition (플라즈마CVD), Ni catalyst (니켈촉매), Vertical growth (수직성장)

1. 서론

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

이러한 광범위한 첨단분야에 응용이 가능함에도 불구하고 CNT의 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 촉매금속⁴⁾을 열증착법이나 스퍼터링법으로 증착하여 사용한다. 기판에 증착된 촉매금속은 암모니아와 수소 가스 등을 이용하여 나노크기의 미세한 촉매금속 입자를 형성시킨 후, 탄소 공급 반응가스를 챔버내로 주입하면서 전압을 인가하여 글로우 방전을 일으켜 기판위에 미세한 촉매금속 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 추후 CNT가 필요한 곳에 용이하게 성장시킬 수 있는 조건을 찾기 위하여 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

Figure 1은 본 실험에서 사용한 PECVD의 개략도이다. 본 연구에서 사용된 Si 기판은 Figure 2와 같이 Ni 촉매금속을 마스크와 PR을 이용하여 두께 20 nm, 크기 8×8 μm 격자 모양으로 패터닝하였다. CNT 합성에 필요한 미세한 촉매 금속 입자는 전처리 공정으로 80 mA의 전원을 인가하여 암모니아(NH₃) 가스의 글로우 방전을 일으켜 만들었다.

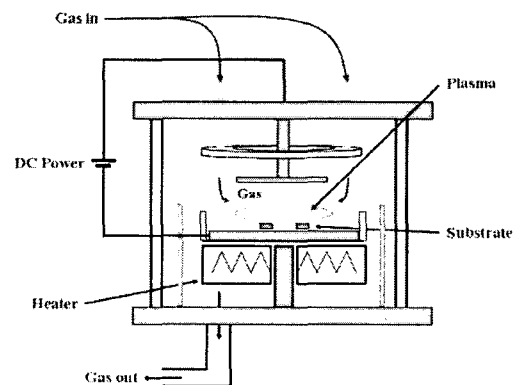


Fig. 1. Schematic of the plasma enhanced chemical vapor deposition system.

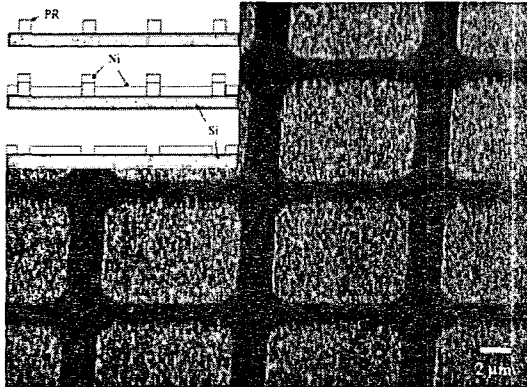


Fig. 2. These nickel microgrids catalyzed the growth of carbon nanotubes which take on the area of the nickel microgrids

CNT의 성장은 각각 60, 180 sccm의 암모니아와 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 반응가스로 사용하여 20, 50, 80, 150 mA의 다양한 DC 전원을 사용하여 합성되는 경향을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 Si 기판위에 패터닝된 Ni 촉매금속 위에만 CNT가 성장하는 것을 보여준다. 이는 추후 촉매금속의 크기에 따라 한 가닥의 CNT만을 성장시킬 수 있음을 말해준다.

Figure 3은 CNT 형상을 전자현미경으로 관찰 결과로 길이가 약 720 nm이고 직경이 약 20 nm인 CNT로, 그 팁에 Ni 촉매금속이 포함되어있음을 FE-SEM과 TEM으로 확인하였다. 이는 전처리 공정에서 Ni층을 암모니아 가스 플라즈마가 나노입자로 애칭하였고, 여기에 반응가스 C_2H_2 가 탄소를 공급하여 기판과 결합이 약한 Ni 나노입자 아래로 쌓이면서 결과적으로 Ni이 밀려올라가는 메커니즘을 만든 것으로 사료된다. CNT를 합성할 때 Ni 촉매층

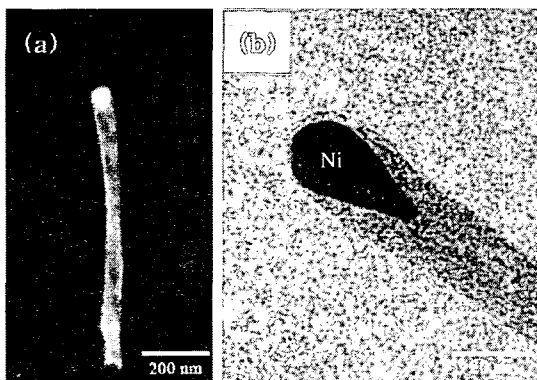


Fig. 3. (a) The SEM image shows the morphology of CNT. (b) The TEM image indicate a Ni cap at the end of the CNT.

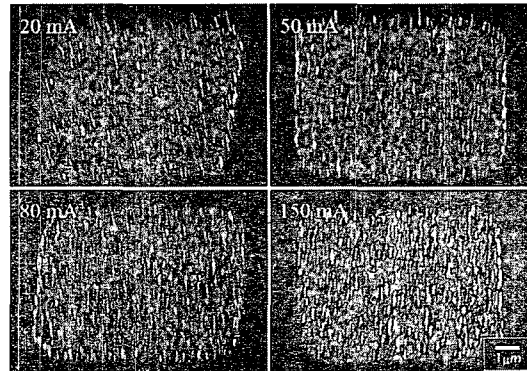


Fig. 4. Surface morphologies of the CNT synthesized with $C_2H_2:NH_3=180:60$ sccm mixture on 20 nm thick Ni film at $620^\circ C$. These were applied plasma power 20, 50, 80, and 150 mA for 10 min, respectively.

의 두께, 성장시 가스 압력, 전처리가스와 반응가스의 비율, 전처리 시간과 성장시간, 전원 등의 변화가 CNT 형상과 밀도를 좌우하는데, 본 실험에서는 성장 전류의 세기로 CNT 성장 밀도 경향성을 확인하였고, 이때, 80 mA에서 단위 면적당 가장 많은 CNT가 성장함을 확인하였다.

4. 결론

플라즈마 CVD 공정에 의해 CNT를 합성함에 있어서 플라즈마 파워에 따라 합성 정도가 다름을 관찰하였고, 이때 성장한 CNT는 팁에 촉매금속을 포함하는 다층벽 CNT로 확인되었다. 본 연구는 추후 Ni 촉매금속을 선택적으로 증착시켜 한가닥의 CNT를 필요한 곳에 성장시킬 수 있음을 보여준다.

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.