

## Ni 박막 촉매 Etching 조건에 따른 탄소나노튜브 성장

### Growth of Carbon Nanotubes Depending on Etching Condition of Ni-catalytic Layer

정성희\*, 장건익\*, 류호진\*\*

(Seong-Hoe Jeong\*, Gun-Eik Jang\*, Ho Jin Ryu\*\*)

#### Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) was successfully grown on Ni coated silicon wafer substrate by PECVD technique(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). As a catalyst, Ni thin film of thickness ranging from 15~30nm was prepared by electron beam evaporator system. In order to find the optimum growth condition, initially two different types of gas mixtures such as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar were systematically investigated by adjusting the gas mixing ratio in temperature of 600°C under 0.4 torr. The diameter of the grown CNTs was 40~200nm. The diameter of the CNTs increases with increasing the Ni particles size. TEM images clearly demonstrated synthesized nanotubes to be multiwalled.

**Key Words** : carbon nanotube, PECVD, catalyst

#### 1. 서 론

1991년 일본 NEC의 Iijima 박사에 의해 발견된 탄소나노튜브(Carbon nanotubes : CNTs)는 독특한 전기적, 기계적 성질들 때문에 스위칭소자와 FED의 전계방출 소자로의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.[1-3]

탄소나노튜브를 합성하는 대표적인 방법에는 Arc-discharge[4], Laser vaporization[5], Chemical Vapor Deposition(CVD) 등이 있으며 특히 대량 생산이 가능하고 생산비도 저렴한 CVD 공정들이 현재 많이 이용되고 있다. 대표적인 탄소나노튜브 합성에

사용되는 대표적인 CVD공정은 Thermal CVD[7], Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition(PEHFCVD)[8], Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)[3], Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition(ECRCVD)[9,10], Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(MPECVD)[6] 등이 제시되고 있다.

최근의 연구 방향은 기판에 Ni, Fe, Co등의 천이 금속을 촉매로 사용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 연구가 진행되고 있다.[11-14] 탄소나노튜브의 성장 기구는 탄소질 가스의 열분해시 천이금속의 촉매위에서 성장되고 촉매 입자의 크기와 직경 그리고 입자의 형태에 따라 성장하는 탄소나노튜브의 구조적 특성에 영향이 있다고 알려져 있다.[7,15]

다양한 방법으로 합성된 탄소나노튜브의 공통적인 문제점은 탄소나노튜브 이외에 비정질 탄소나 탄소 로드등의 탄소질 불순물이 존재하는 것이다. 그에

\* : 충북대학교 재료공학과  
(충북 청주시 개신동 충북대학교,  
Fax : 043-274-8925  
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

\*\* : 한국 화학연구원 화학소재연구부  
2001년 5월 25일 접수, 2001년 6월 16일 1차심사완료  
2001년 7월 6일 2차심사완료

따라 물리적 특성 향상을 위한 탄소나노튜브 정제에 관한 연구들도 현재 많이 진행되고 있다.[16-17]

본 연구에서는 탄소나노튜브 성장기구로서 Ni 촉매층의 두께와 NH<sub>3</sub> plasma etching 조건에 따른 성장 특성 및 Ar 가스 주입 시 성장에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100)기판위에 SiO<sub>2</sub>층이 1 μm 증착된 기판을 사용하였다. 촉매 금속으로는 Ni를 사용하였으며 전자빔 evaporator를 이용하여 15~30nm 증착하였다. Ni 촉매층 증착 진공도는 10<sup>-6</sup> torr 이고 기판 온도 100 °C, 증착률 0.2~0.3 Å/sec 으로 실시하였고 준비된 기판위에 PECVD를 이용하여 탄소나노튜브를 600°C에서 성장시켰다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 PECVD 장치를 도식적으로 나타낸 그림이다.

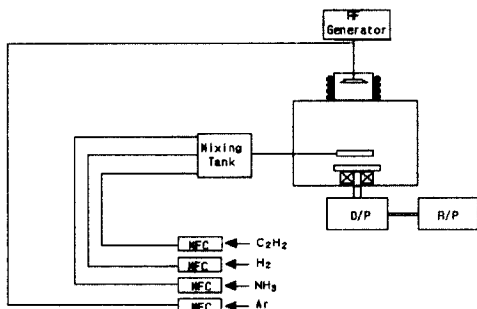


그림 1. PECVD 장비의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of PECVD.

탄소나노튜브 성장공정은 Ni 촉매층이 증착된 실리콘 기판을 600 °C로 가열하고 전처리 공정으로 NH<sub>3</sub>를 100 sccm으로 주입하여 열처리를 10-60 min, plasma etching을 4-10 min 동안 각각 실시하였다. plasma etching 후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 40 sccm, NH<sub>3</sub> 200 sccm 주입하고 탄소나노튜브를 20분 동안 성장시켰다.

탄소나노튜브의 성장특성을 조사하기 위해 Ar 가스를 주입하였다. 이때에 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 40 sccm, NH<sub>3</sub> 100 sccm, Ar 100sccm을 각각 흘려주어 위와 같은 조건에서 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장시 공정압력은 0.4 torr이고, plasma power는 etching과 성장시 100W, 200W로 각각 유지하였다. 표 1은 탄소나노튜

브 성장 조건을 나타낸 도표이다.

표 1. 합성 실험 조건.

Table. 1. typical deposition conditions.

parameter	condition
Ni thin film thickness	15, 20, 25, 30 nm
plasma etching time	4~10 min
etching power	100 W
RF power	200 W
mixing(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> and C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> : Ar ) ratio	40 : 200, 40 : 100 : 100
base pressure	2×10 <sup>-3</sup> torr
temperature	600 °C

Ni 촉매층의 표면 상태와 탄소나노튜브 성장특성의 조사는 FE-SEM(LEO 1530FE), TEM(JEOL JEM2000EX)로 탄소나노튜브의 형태학적 특성을 조사하였고, FT-Raman spectroscopy(BRUKER FRA106S)을 이용하여 탄소나노튜브의 분광학적 특성을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2의 결과는 Ni 촉매층을 10-60 min 동안 열처리한 SEM 결과이다. 이 결과로 볼 때 그림 3에 plasma etching을 실시한 Ni 촉매층의 SEM 사진으로 보아 Ni 촉매층의 형태학적인 특성상에 NH<sub>3</sub> 열처리보다 plasma etching을 이용한 것이 탄소나노튜브 성장에 효율적인 Ni particulation이 일어났음을 알 수 있다.

그림 3은 Ni 촉매층의 두께 15 nm의 기판으로 600 °C에서 NH<sub>3</sub> plasma etching을 4분, 10분 실시하고 성장된 탄소나노튜브의 SEM 결과이다. 이 결과는 plasma etching의 영향으로 Ni 촉매층이 particulation 되어있고 그림 3 (a)의 경우는 평균 Ni 입자 크기가 100nm, 그림 3 (c) 평균 입자 크기가 150 nm이다. Plasma etching 시간의 증가에 따라 Ni 입자의 크기가 증가하는 것을 확인하였고, Ni 입자의 밀도가 감소함을 알 수 있다. 그림 3에 탄소나노튜브 성장의 결과로 볼 때 plasma etching의 영향으로 Ni 입자의 크기와 밀도의 변화로 인해 탄소나노튜브의 직경과 밀도가 변화됨을 알 수 있었다.

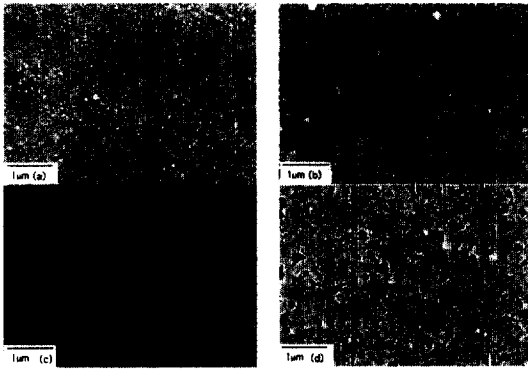


그림 2. NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리한 Ni 박막 SEM 사진.

(a) 15nm, 10분 열처리, (b) 15nm, 60분 열처리 (c) 30nm, 10분 열처리 (d) 30nm 60분 열처리

Fig. 2. Ni layer SEM images with heat treatment at NH<sub>3</sub> atmosphere.

(a) 15nm after 10 min heat treatment (b) 15nm after 60 min heat treatment (c) 30nm after 10 min heat treatment and (d) 30nm, 60 min heat treatment

그림 3 (a)는 탄소나노튜브의 직경이 100~150 nm였고, 그림 3 (b)는 150~200 nm의 탄소나노튜브가 성장되었다. 본 실험에서 성장된 탄소나노튜브는 수직성장은 이루어지지 않았으며 이는 불균일한 촉매 형상과 사용된 PECVD 장비의 영향으로 판단된다.

그림 4는 Ni 촉매층의 두께에 따른 기판 SEM 결과와 탄소나노튜브의 성장 결과이다. 이 결과로 etching시 Ni 촉매층의 형태에 따라 탄소나노튜브의 직경이 증가하고 밀도가 감소되었음을 알 수 있다. 그림 4 (b)의 결과는 100 nm의 탄소나노튜브가 성장하였고, 그림 4 (d)는 150~200 nm의 직경을 갖는 탄소나노튜브가 성장된 것을 알 수 있다.

그림 5는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>의 혼합가스에 Ar을 흘려주었을 때 성장된 탄소나노튜브의 SEM 결과이다. 이 결과는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 40 sccm, NH<sub>3</sub> 100 sccm, Ar 100 sccm으로 유지하였고, 공정조건은 위와 같고, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>의 혼합가스로 성장시킨 탄소나노튜브 보다 직경이 작아짐을 알 수 있다. 그림 5 (a)와 (b)는 직경이 40 nm, 60 nm의 탄소나노튜브가 성장되었다.

그림 6은 성장된 탄소나노튜브의 TEM 결과이다. 이 결과로 볼 때 성장된 탄소나노튜브는 다중벽 탄

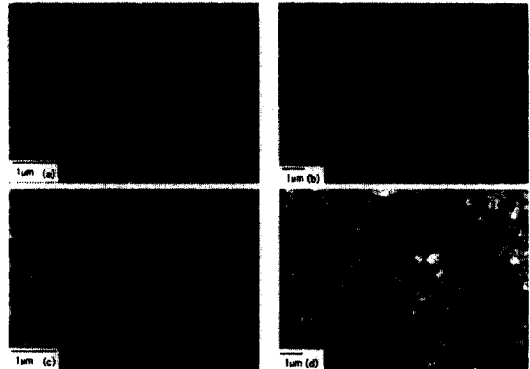


그림 3. Plasma etching 시간에 따른 carbon nanotube SEM 사진.

(a) 4분 NH<sub>3</sub> 플라즈마 에칭한 15nm Ni층, (b) (a) 기판위에 합성된 carbon nanotube, (c) 10분 NH<sub>3</sub> 플라즈마 에칭한 Ni층, (d) (c) 기판위에 합성된 carbon nanotube.

Fig. 3. SEM images of carbon nanotubes at difference plasma etching times.

(a) 15nm Ni layer etched NH<sub>3</sub> plasma for 4min (b) carbon nanotube grown on substrate (a) (c) Ni layer etched by NH<sub>3</sub> plasma for 10min and (d) Carbon nanotube grown on substrate (c)

소나노튜브의 형태를 갖고 있으며, 튜브 상부에 촉매로 확인되어지는 Ni tip이 존재함을 알 수 있고, 외경과 내경은 55, 25 nm이고 속이 비어있는 탄소나노튜브로 확인되었다.

그림 7은 성장된 탄소나노튜브의 분광학적인 특성을 조사하기 위해 그림 5 (a), (b) 시편을 통한 FT-Raman spectra이다. 이 결과 Raman spectra는 두 개의 강한 피크를 나타내었고, 두 시편 모두 1594cm<sup>-1</sup>(G band)의 피크에서 전형적으로 결정화된 흑연의 피크 즉 탄소나노튜브에 해당하는 피크가 나타나며 1287cm<sup>-1</sup>(D band)의 피크는 비정질 탄소등의 탄소질 불순물 형태로 존재하는 피크가 나타났다. 이 두 피크의 형태로 보아 일반적으로 탄소질 불순물 함량이 적은 탄소나노튜브에서는 1287cm<sup>-1</sup>에 해당하는 피크가 1594cm<sup>-1</sup> 피크보다 작게 나타난다. 본 연구의 결과 성장된 탄소나노튜브는 비교적 불순물이 많은 sample이라 할 수 있다.

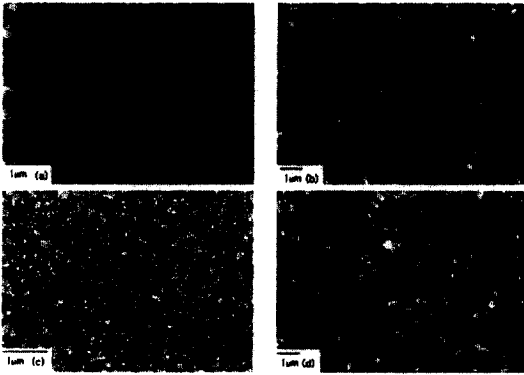


그림 4. Ni 박막의 두께에 따른 carbon nanotube SEM 사진(8분 에칭시).

(a) 15nm, (b) (a) 기관위에 합성된 carbon nanotube, (c) 30nm, (d) (c) 기관위에 합성된 carbon nanotube

Fig. 4. SEM images of carbon nanotubes depending on Ni layer thickness(plasma etched for 8min).

(a) 15nm (b) carbon nanotube grown on substrate (a) (c) 30nm and (d) carbon nanotube grown on substrate (c)

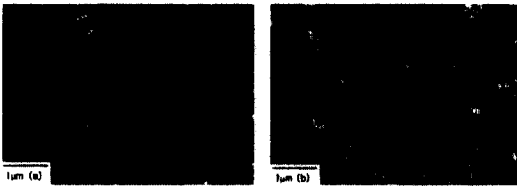


그림 5. NH<sub>3</sub>, Ar, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 혼합 가스로 합성시킨 탄소 나노튜브.

(a) 15nm, (b) 30nm

Fig. 5. carbon nanotube synthesis with NH<sub>3</sub>, Ar and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas mixtures.

(a) 15nm and (b) 30nm

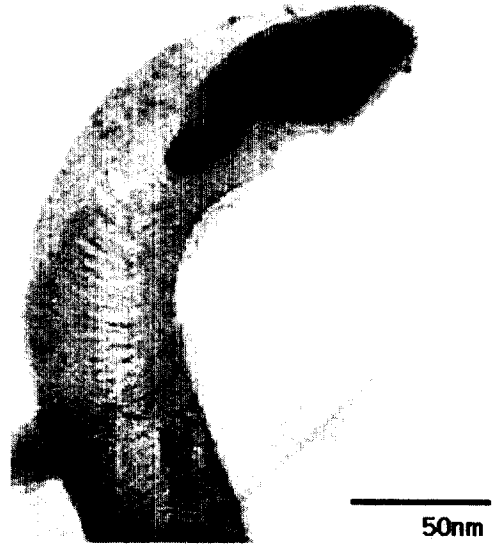


그림 6. carbon nanotube의 TEM 사진.

Fig. 6. TEM images of carbon nanotube.

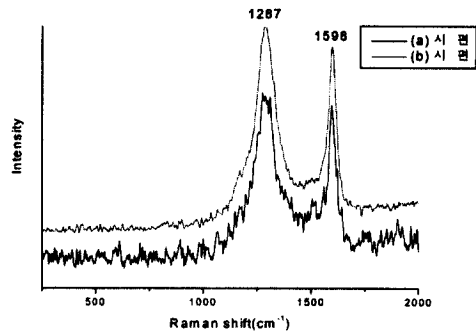


그림 7. 그림 5의 (a), (b) 시편의 탄소 나노튜브의 라만 스펙트라.

Fig. 7. Raman spectra of the carbon nanotube in Fig. 5(a) and (b) sample.

현재까지의 실험 결과를 보면 본 공정에서 제시된 조건에 의해서 탄소나노튜브의 수직 성장은 아직 이루어지지 않았으며, 비정질 탄소, 탄소 로드등의 탄소질 불순물이 많이 함유되어 있는 상태이다.

$C_2H_2-NH_3-Ar$  혼합 가스로 합성 시 탄소나노튜브의 직경이 감소되는 원인에 관한 연구도 좀 더 체계적으로 진행해 나갈 예정이다. 추후 실험에서는 탄소나노튜브 수직 성장에 연구를 집중적으로 해 나갈 것이며, 온도에 따른 영향, plasma power에 따른 영향 등과 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 측정할 예정이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $600^\circ C$ 에서  $C_2H_2, NH_3, Ar$  혼합가스로 PECVD를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. Ni 촉매층의 입자크기는 plasma etching 시간이 증가할수록 Ni 입자의 크기와 밀도가 변화함에 따라 성장된 탄소나노튜브의 직경과 밀도가 변화됨을 알 수 있었다. 그리고  $C_2H_2, NH_3$  혼합가스 보다  $C_2H_2, NH_3, Ar$  혼합가스 이용 시 성장된 탄소나노튜브 직경이 작아짐을 알 수 있었다. TEM 분석 결과 성장된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브이고, 성장된 형태로 보아 Ni 촉매층이 Tip 성장한 것을 알 수 있었고, Raman 분석결과는 비교적 불순물이 많은 탄소나노튜브인 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단의 '99 선도 연구 과제(99-E00523)의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Iijima, "helical microtubules of graphitic carbon", Nature, 354, 56 (1991).
- [2] Sishen Xie, Wenzhi Li, Zhengwei Pan, Baohe Chang, Lianfeng Sun, "Mechanical and physical properties on carbon nanotube", Journal of Physical and Chemistry of Solids 61 (2000) 1153-1159.
- [3] Suk Jae Chung, Sung Hoon Lim, Choong Hun Lee, Jin Jang, "Novel plasma chemical vapor deposition method of carbon nanotubes at low temperature for field emission display application", Diamond and Related Materials 10 (2001) 248-253.
- [4] Tatikawa H, Yatsuki M, Sakakibara T and Itoh S, "Carbon nanotubes in cathodic vacuum arc discharge", Journal of Physics D-Applied Physics Vol. 33 No. 7 (2000) 826-830.
- [5] Puzetzy AA, Geohegan DB, Fan X and Pennycook SJ, "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization" Applied Physics Letters, Vol. 76 No. 2, 182-184, 2000.
- [6] Zhang Q, Yoon SF, Ahn J, Gan B, Rusli, Yu MB, Cheah LK and Shi X, "Field emission from carbon nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD" International Journal of Modern Physics B, Vol. 14 No. 2-3, 289-294, 2000.
- [7] Minjae Jung, Kwang young Eun, Jae-kap Lee, Young-Joon Baik, Kwang-Ryeol Lee, Jong Wan Park, "Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, 10 (2001) 1235-1240.
- [8] Huang ZP, Wu JW, Ren ZF, Wang JH, Siegal MP and Provencio PN, "Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, Vol. 73 No. 26, 3845-3847, 1998.
- [9] Quing Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli, M.-B. Yu, "Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD", Journal of Physics and chemistry of Solids 61 (2000) 1179-1183.
- [10] S. H. Tsai, F. K. Chiang, T. G. Tsai, F. S. Shieu, H. C. Shih, "Synthesis and characterization of the hydrogenated amorphous carbon nanotubes by electron cyclotron resonance excitation", Thin Solides Films 366 (2000) 11-15.
- [11] Masako Yudasaka, Rie Kikuchi, Yoshimasa Ohki, and Susumu Yoshimura, "Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation", Appl. Phys. Lett. Vol.70 No.14, 1817-1818, 1997.
- [12] Yih-Ming Shyu, Franklin Chau-Nan Hong, "The effects of pre-treatment and catalysis composition on growth of carbon nanofibers at low temperature", Diamond and Related Materials 10(2001) 1241-1245.

- [13] Aimin Zhang, Cun Li, Shulin Bao, Qunhua Xu, "A novel method of varying the diameter of carbon nanotubes formed on an Fe-supported Y zeolite catalyst", *Microporous and Mesoporous Materials* 29(1999) 383-388.
- [14] Minfang Zhang, Masako Yudasaka, Sumio Iijima, "Single-wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target", *Chemical Physics Letters* 336 (2001) 196-200.
- [15] Young Chul Choi, Young Min Shin, Young Hee Lee, Byung Soo Lee, Gyeong-Su Park, Won Bong Choi, Nes Sung Lee and Jong Min Kim, "Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied physics letters* Volume 76 number 17 (2000) 2367-2369.
- [16] Vaccarini L, Goze C, Aznar R, Micholet V, Jourmet C and Bernier P, "Purification procedure of carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, V.103 N.1-3, 2492-2493, 1999.
- [17] Colomer JF, Piedigrosso P, Fonseca A, Nagy JB, "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis", *Synthetic Metals*, V.103 N.1-3 (1999) 2482-2483.
- [18] Jae-hee Han, Byung-Sik Moon, Won Suk Yang, Ji-Beom Yoo, Chong-Yun Park, "Growth characteristics of carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition", *Surface and coatings Technology* 131 (2000) 93-97.