

기관 각도에 따른 탄소나노월의 성장 특성

김성윤¹, 정연호², 한재찬³, 최원석^{1,a}

¹ 국립한밭대학교 전기공학과

² 국립한밭대학교 제어공학과

³ 일숨 주식회사

Growth Properties of Carbon Nanowall According to the Substrate Angle

Sung Yun Kim¹, Yeun-Ho Jung², Jae Chan Han³, and Won Seok Choi^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

² Department of Control Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

³ ILSOM Co., Ltd., Daejeon 305-509, Korea

(Received July 24, 2013; Revised August 2, 2013; Accepted August 9, 2013)

Abstract: The carbon nanowall (CNW) is a carbon-based nanomaterials and it was constructed with vertical structure graphenes and it has the highest surface density among carbon-based nanostructures. In this study, we have checked the growth properties of CNW according to the substrate angle. Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system was used to grow CNW on Si substrate with methane (CH₄) and hydrogen (H₂) gases. And, we have changed the substrate angle from 0° to 90° in steps of 30°. The planar and vertical conditions of the grown CNWs according to the substrate angle were characterized by a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). In case of the growth angle increases, our experimental results showed that the length of the CNW was shortened and the content of carbon component was decreased.

Keywords: Carbon nanowall, Plasma-enhanced chemical vapor deposition, Substrate angle

1. 서 론

다이아몬드, 흑연을 제외한 탄소동소체로서 탄소를 바탕으로 한 나노 구조체로는 1985년 발견된 풀러렌 (fullerene) [1], 1991년 발견된 탄소나노튜브 (carbon

nanotube, CNT) [2]가 차세대 탄소기반 나노물질로 주목을 받으며 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근엔 흑연의 한 층을 분리한 그래핀 (graphene) [3]의 높은 전도성을 활용하여 플렉시블 (flexible) 소자에 적용하고자 하는 많은 연구들이 진행되고 있다 [4]. 이러한 흑연의 한 층이며 단일벽 (single walled) CNT를 펼쳤을 때의 모습인 그래핀이 수직성장한 나노 구조물을 탄소나노월 (carbon nanowall, CNW) [5]이라고 부른다. CNW은 여러 겹의 그래핀 층이 수직으로 성장된 형태로 그래핀이 가지는 높은 전기전도성과 전자친화도의 장점을 가진다 [6]. 또한 별도의

a. Corresponding author: wschoi@hanbat.ac.kr

촉매 없이 합성이 가능함으로 불순물 제거공정이 필요하지 않고, 공정 시간이 짧아 대량생산에 용의하다. CNW은 탄소를 기반으로 한 나노구조물 중에 가장 넓은 반응표면을 가짐으로 [7] 기판에 직접 성장시켜 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.

본 논문에서는 마이크로웨이브 화학기상증착기(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)를 사용하여 합성한 CNW의 합성 시 기판 각도의 변화에 따른 CNW의 성장 특성 변화를 관찰하였다. 반응가스로는 메탄(CH_4)과 수소(H_2)를 사용하였고, 실리콘(Si) 기판을 사용하여 0° , 30° , 60° , 90° 로 기판 각도의 변화를 주어 CNW를 합성하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 마이크로웨이브 PECVD (Woosin CryoVac, M-PECVD) 장비의 개략도를 그림 1에 정리하였다. CNW 합성을 위한 반응가스로 메탄과 수소를 사용하였고, p-type Si (100) 기판 위에 합성하였다. 기판은 trichloroethylene, 아세톤, 메탄올, deionized (D.I) water에서 각각 10분 간 초음파 세척 후 D.I water와 10:1의 비율로 희석된 불산 용액에서 45초 간 처리하여 실리콘 기판 표면의 자연 산화막을 제거하였다.

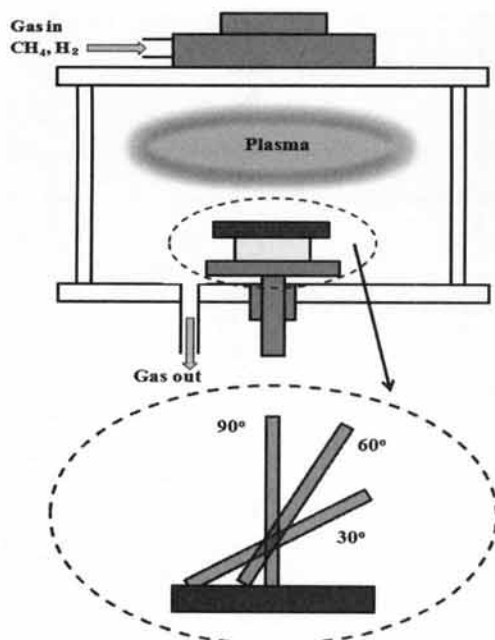


Fig. 1. Schematic of microwave PECVD and the substrate condition.

본 논문에서는 합성 각도를 그림 1의 아래 도식에 정리했듯이 0° , 30° , 60° , 90° 로 30° 씩 기판 각도를 변화시켜 CNW를 합성하였다. 챔버의 진공도를 10^{-5} Torr 이하까지 유지 후 메탄과 수소를 각각 27 standard cubic centimeter per minutes (sccm)과 15 sccm씩 유입시켰다.

이 단계에서는 챔버 내 진공도를 10^{-2} Torr로 유지시킨 상태에서 1,350 W의 파워로 5분 동안 CNW를 합성하였다. 합성된 CNW의 특성 분석을 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM; Hitachi, S-4800)을 사용하여 CNW의 표면과 단면 상태를 조사하였고, energy dispersive spectroscopy (EDS; Hitachi, S-4800)를 통해 성분 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판 각도에 따른 CNW의 SEM 표면 이미지이다. 기판 각도가 증가할수록 CNW이 wall 모양에서 빗살무늬 모양으로 성장하는 것을 확인하였다. 기판 각도가 0° 와 30° 의 경우(그림 2의 a, b) 일반적인 CNW의 평면 scanning electron microscope (SEM) 이미지와 유사한 형태임을 확인할 수 있다.

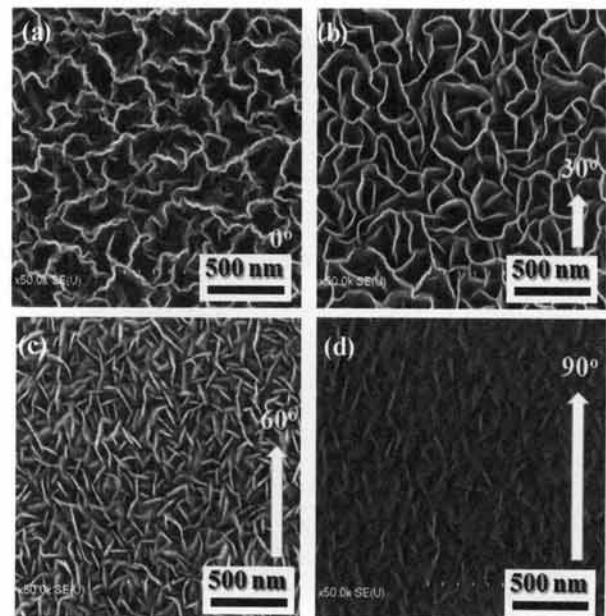


Fig. 2. Planar SEM images of CNWs according to the substrate angle, (a) 0° , (b) 30° , (c) 60° , (d) 90° .

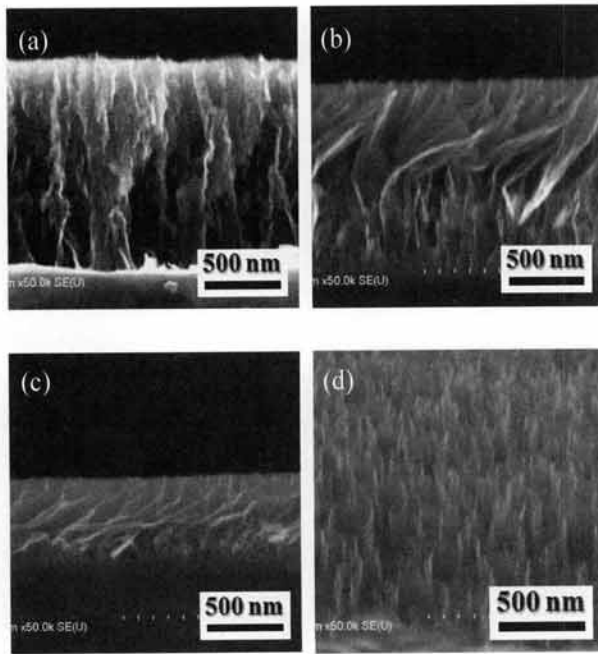


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of CNWs according to the substrate angle, (a) 0°, (b) 30°, (c) 60°, (d) 90°.

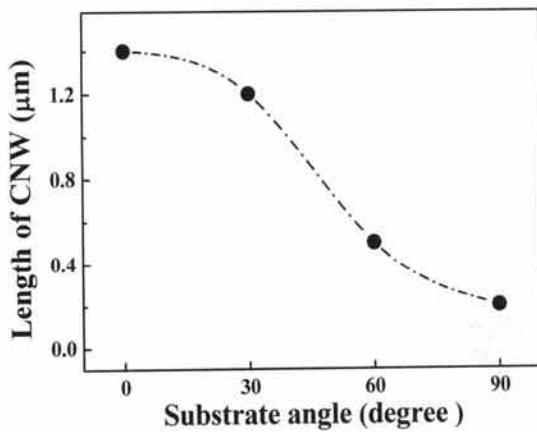


Fig. 4. Length of CNW according to the substrate angle.

기판 각도가 0°인 경우 CNW의 상하 간격과 좌우 간격이 각각 약 0.6 μm과 1.2 μm이고, 기판 각도가 30°인 경우에는 상하 간격과 좌우 간격이 각각 약 1.3 μm과 0.5 μm이다. 기판 각도가 0°에서 30°로 증가함에 따라 CNW 사이의 간격은 좁아지고 경사 방향으로 길게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 기판 각도가 60°와 90°인 경우의 CNW 표면 이미지 (그림 2의 c, d)와 30°에서 성장된 경우를 비교해보면 wall 공간이 상당히 좁아져 빗살무늬 형태로 성장하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 기판 각도가 증가할수록 CNW의

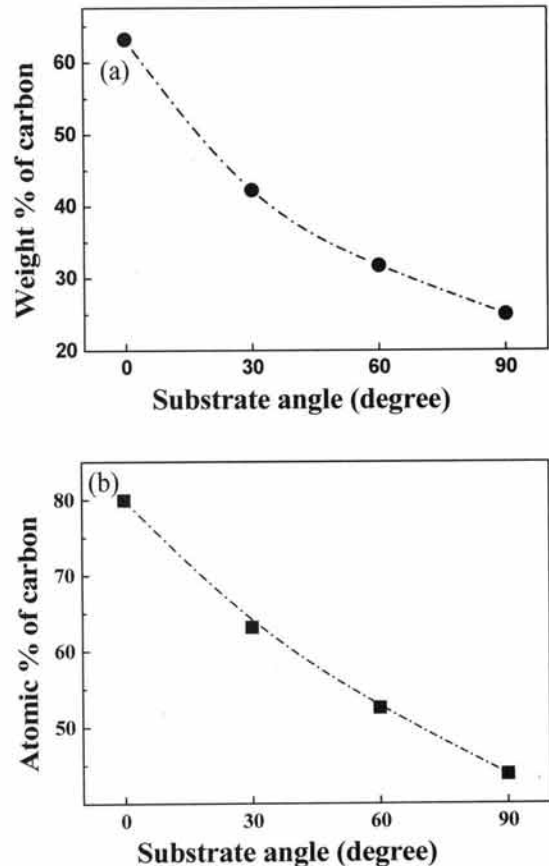


Fig. 5. EDS analysis of CNWs according to the substrate angle, (a) weight % of carbon, (b) atomic % of carbon.

좌우 간격이 더 좁아지며 높은 각도 (60°와 90°)에서는 CNW이 wall을 형성하기 전에 겹겹이 쌓여 상하로 늘어지며 빗살무늬의 형태로 합성되었다고 판단된다.

그림 3은 기판 각도에 따른 CNW의 SEM 단면 이미지이며, 이를 바탕으로 측정한 CNW의 길이를 그림 4에 정리하였다. CNW의 길이는 기판 각도가 증가할수록 감소하였고 30°와 60° 사이에서 급격하게 감소하였다. CNW이 기판 각도 0°에서 합성된 경우 (그림 3의 a) 일반적인 CNW의 형태와 같이 기판에 수직으로 성장된 모습을 확인할 수 있다. 이와 달리 30°와 60°의 기판 각도에서 합성된 경우 (그림 3의 b, c) CNW이 기판으로부터 0.3~0.5 μm의 길이 동안 기판에 수직으로 합성되었지만 그 이상에서는 경사각을 갖고 성장하였으며, 60°의 기판 각도에서 합성된 경우 약 20°의 경사각을 나타내었다. 이러한 현상은 그림 1의 장비 개략도에서 살펴볼 수 있듯이 본 연구에 사용된 PECVD 장비의 구조 상 플라즈마가 기판 윗

쪽에서 형성되며 CNW의 주원소인 탄소를 공급하고 있기 때문에 기판 각도의 변화에 따라 CNW이 경사각을 갖고 성장되었다고 판단된다. 기판 각도가 90°인 경우에는 (그림 3의 d) CNW이 기판에 수직 방향으로 약 0.2 μm 의 길이만큼 합성되었다. 이는 기판 각도가 90°이기 때문에 플라즈마를 통한 탄소 공급이 원활하지 않았던 영향으로 판단된다.

그림 5는 기판 각도에 따라 합성된 CNW의 EDS 분석 결과이다. 기판 각도가 증가할수록 탄소 성분의 weight %와 atomic %가 선형적으로 감소하였다. 이는 SEM 사진을 통해 확인하였듯 기판 각도가 증가함에 따라 CNW의 길이가 줄어드는 영향에 의한 결과이다. 또한 이 분석을 통해 CNW의 주된 구성 성분이 탄소임을 확인하였고 기판을 구성하는 실리콘 성분 이외에 다른 성분이 측정되지 않아 순수한 탄소 물질임을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 기판 각도에 따른 CNW의 성장 특성을 관찰하기 위해서 0°, 30°, 60°, 90°로 기판 각도의 변화를 주어 CNW를 합성하였다. 마이크로웨이브 PECVD 장비를 사용하고 반응가스로 메탄과 수소를 사용하여 Si 기판 위에 CNW를 합성하였다. 표면 SEM 분석 결과 기판 각도가 0°에서 30°로 증가함에 따라 CNW 사이의 간격은 좁아지고 경사 방향으로 길게 성장한 것을 확인하였고, 기판 각도가 증가할수록 CNW의 좌우 간격이 더 좁아져 높은 각도 (60°와 90°)에서는 빗살무늬 형태로 성장한 것을 확인하였다. EDS 성분 분석을 통해 기

판 각도가 증가할수록 CNW의 탄소함량은 감소함을 확인하였고, 합성된 CNW는 탄소성분으로만 구성된 물질임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 20120003999).

REFERENCES

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. Smalley, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [3] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, 442, 282 (2006).
- [4] H. Y. Jeong, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J. E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S. Y. Choi, *Nano Lett.*, 10, 4381 (2010).
- [5] Y. H. Wu, P. W. Qiao, T. C. Chong, and Z. X. Shen, *Adv. Mater.*, 14, 64 (2002).
- [6] J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.*, 5, 797 (1996).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).