Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 1, February, 2008, pp. 50-55

RF Plasma CVD법에 의해 증착된 카본나노튜브(CNT)의 특성에 대한 기판 온도의 영향

김 동 선†

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2007년 12월 7일 접수, 2007년 12월 27일 채택)

The Effects of Substrate Temperature on Properties of Carbon Nanotube Films Deposited by RF Plasma CVD

Dong-Sun Kim†

Department of chemical engineering, College of Eng., Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 7 December 2007; accepted 27 December 2007)

요 약

RF plasma CVD법을 이용하여 금속 촉매(Fe)가 증착된 SiO_2 기판 위에 H_2와 C_2H_2의 혼합가스를 사용하여 증착된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 특성에 대한 기판의 온도의 영향을 조사하였다. SiO_2 위에 철 촉매는 RF 마그네트론 스퍼터에 의해 만들어졌다. 고 순도의 나노튜브 박막을 얻기 위해서 기판 홀더 위에 접지된 그리드 메쉬 커버를 설치하였다. 증착된 CNT의 표면 미세구조 및 화학적 구조를 SEM, Raman, XPS, 그리고 TEM으로 측정하였다. 증착된 CNT 박막들은 대나무 같은 다중벽 구조를 가지는 탄소 파이버 형태였으며 550 ºC에서 보다 600 ºC에서 보다 더 치밀한 구조를 보이나 650 ºC에서는 밀도가 다소 감소함을 알 수 있었다.

Abstract – Carbon Nanotube (CNT) films were deposited with varying deposition temperature by RF plasma CVD on Fe catalysts deposited onto SiO_2 films grown thermally on the silicon wafer using C_2H_2 and H_2 gases. The Fe catalysts on silicon oxide film were made by RF magnetron sputtering. The grounded grid mesh cover on the substrate holder was used for depositing CNT thin films with high purity. The surface morphologies and chemical structure of deposited CNT films were characterized using SEM, Raman, XPS and TEM. It was observed that deposited CNTs films were carbon fiber type having Bamboo-like multiwall structure and CNT film grown at 600 °C was more dense than that at 550 °C, but become less dense at 650 ºC.

Key words: Carbon Nanotube (CNT), PECVD, SEM, Raman, XPS, TEM

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)란 하나의 탄소원자가 3개의 다른 탄소원자와 결합되어 육각형 벌집모양의 튜브형태를 이루면서 그 직경이 수 내지 수십 나노미터 범위로 매우 작은 영역의 탄소동소체이다. 1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소의 동소체의 하나인 Fullerene(C_{60})을 처음으로 발견한 이후, 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 Iijima 박사가 전기 방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하였다[1]. 그 이후에 탄소나노튜브는 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체 특성 등을 갖는 21세기 꿈의 신소재로서 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등 거의 모든 분야에 걸쳐 미래의 기술로 부각되어왔다. 일본 Iijima 박사에 의해 전기 방전법을 이용한 CNT의 성장이 보고된 이후로 레이저 증착법, 플라즈마 화학기상증착, 열화학기상증착, 기상합성 등의 여러 가지 방법이 사용되고 있다[2].

탄소나노튜브를 다양한 분야에 응용하기 위해서는 저온합성기술, 수직방향배향기술, 대면적 기판합성기술, 고품질 합성기술, 성장 및 구조제어 기술이 매우 중요한 요소이나 아직은 그 단계에 도달하지 못했다. 최근에 이런 요소들을 해결할 수 있는 합성 방법으로 CVD (화학기상증착, chemical vapor deposition)법이 제시되고 있다[3]. 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 성장모델은 일반적으로 tip-growth와 base-growth로 설명하고 있다. Tip-growth는 탄소가 흡착되는 면이 촉매금속 위쪽에 존재하고, 탄소 석출은 아래 면에서 이

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dskim@kongju.ac.kr
‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

루어져, 금속입자 아래로 탄소섬유의 성장을 유도하는 것이고, (b) base-growth인 경우에는 그 반대로 위치하여 금속입자가 기판에 붙어 있는 상태에서 그 위로 탄소섬유가 생성하게 되어 대나무 구조를 갖게 된다.

본 실험에서는 RF plasma CVD 방법에 의해 기판의 온도를 변화시키면서 고순도의 탄소나노튜브의 박막 증착하는데 있다. 탄소나노튜브 박막의 증착을 위해 나노 미립자의 금속촉매(Fe, Co, & Ni)의 존재는 필수적이기 때문에 스퍼터링(sputtering)에 의한 수십 나노 두께의 철 금속 촉매를 증착한 후 열처리를 통해 나노 미립자가 이루어지게 하였다. CNT 박막의 고순도 합성기술을 확립하기 위해서 기판홀더에 Grid 전극을 설치하였으며 기판의 온도를 변화에 따른 증착된 탄소나노튜브 박막의 구조적 및 화학적 특성은 SEM, Raman, XPS와 TEM 등의 분석 장치를 이용하여 관찰 및 분석하였다.

2. 실 험

이 실험에서 사용한 RF plasma CVD 실험 장치는 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. Digital RF power supply를 사용한 플라즈마 발생 전원이 연결된 showerhead형 가스 분배 장치와 회전하는 기판 홀더로 구성되어 있다. 진공장치는 기계식 로터리펌프(mechanical rotary pump)와 오일확산펌프(oil diffusion pump)를 사용하였으며, 초기 진공도(base pressure)를 10^{-6} torr까지 유지하였다.

Fig. 2에 보여준 바와 같이 substrate holder의 직경은 14.8 mm이며, 플라즈마가 기판에 직접 영향을 미치지 않도록 하기 위해 그리드 전극을 설치하였다. Grid mesh cover는 직경 90 mm, 홀 직경 0.7 mm의 stainless steel이며 기판과 grid의 간격은 4 mm로 설치하였다.

탄소나노튜브를 성장시키기 위해서 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 carbon source로 사용하였다. 아세틸렌은 열에 의한 분해에 있어서 가장 낮은 활성화 에너지를 갖기 때문에 쉽게 탄소를 촉매로 공급할 수 있고 금속촉매(Fe)가 탄소에 대한 고용도가 크고 4d 전자궤도가 비어 있어 아세틸렌과의 흡착이 용이한 탄화가스이다.

탄소나노튜브의 성장에서 기판의 온도의 영향을 알아보기 위해 150 & 200 mTorr 압력에서 그리고 200W RF 전원에서 기판의 온도를 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C로 변화시키면서 1시간 동안 탄

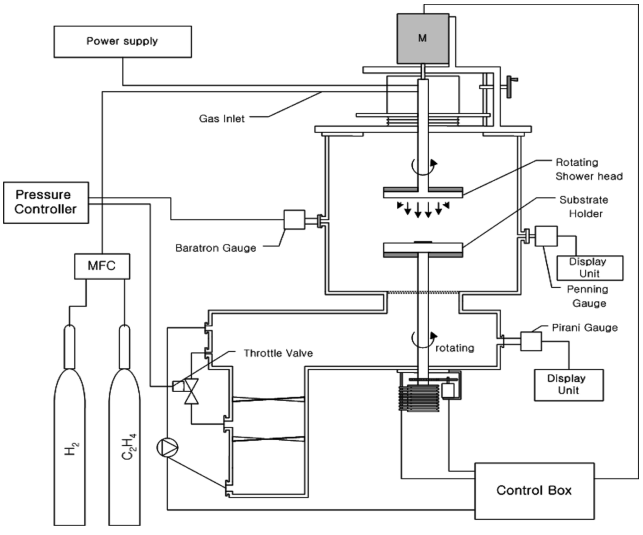


Fig. 1. Schematic of RF-PECVD system.

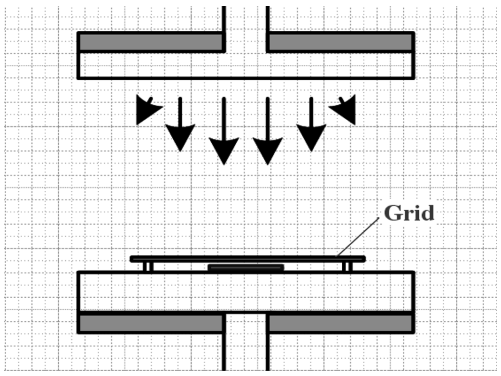


Fig. 2. Schematic of grid electrode system.

소나노튜브를 증착실험을 수행했다.

전체적인 탄소나노튜브의 미세구조는 SEM(scanning electron microscopy, JSM-6335F) 및 TEM(transmission electron microscopy, JEOL JEM-2010)를 이용하여 관찰하였으며, SEM의 측정 시 beam의 가속전압은 15kV이고 TEM은 직접 증착된 CNT를 관찰할 수 없기 때문에 TEM Cu 그리드를 가지고 증착된 CNT에 문질러서 그리드에 묻은 CNT를 가지고 측정하였습니다. Raman 분석은 CCD detector(Jobinyvon-spex, spectrum-1)를 사용하였고, 측정하고자 하는 시료의 열적 분해를 피하기 위해서 Ar ion laser(514.18 nm)를 이용하여 100 mW의 전력에서 측정하였다. Resolution은 0.05 nm이다. Raman 분석 결과는 "D(disorder)"선과 "G(graphite)"선으로 분석을 시행한다. XPS 분석은 VG Scientific ESCA Lab. 2000을 이용하였으며, X-ray 광원은 Mg을 사용하였고 X-ray 전원은 10mA/12kV에서 측정하였다. 분석 압력은 8.7×10^{-9}mbar이었고, lens mode는 large area이었다. XPS 분석은 일정한 에너지를 가지는 X선을 기판에 조사하면 기판으로부터 광전자(photoelectron)들이 방출되는데 이 광전자들의 운동에너지를 측정하면 광전자를 기판으로부터 방출하기 위해 필요한 에너지인 결합 에너지(binding energy)를 알 수 있다. 이 결합 에너지의 측정으로부터 정성 및 정량분석, 그리고 화학결합 상태 등을 분석할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Si wafer의 전처리

Magnetron sputtering에 의해 철 박막을 증착한 후 수십 나노 크기의 미립자를 생성하기 위해서 열처리 과정에서 철과 실리콘 사이의 상호관계 때문에 Si 웨이퍼 표면에서는 철 나노 미립자가 잘 생성되지 않는 것으로 알려져 있다. 이는 열처리과정에서 철 성분이 실리콘과 반응하여 실리사이드(silicide)를 형성하기 때문이다. 이런 문제들 때문에 본 실험에서는 실리콘 웨이퍼를 열적산화에 의하여 실리콘 웨이퍼 위에 실리콘 산화막(SiO_2 막)을 기판으로 사용하였다. 산화조건은 전기로를 이용하여 water bubbler를 통하여 아르곤가스 공급함으로써 수증기 분위기하에서 로 온도 1,000 °C에서 2시간 동안 산화시켰다.

3-2. 나노 미립자 철촉매 형성

실리콘 산화막 위에 99.9% 철 타켓이 설치된 RF magnetron sputtering을 이용하여 챔버 압력 15 mTorr, RF 전력 100W에서 증

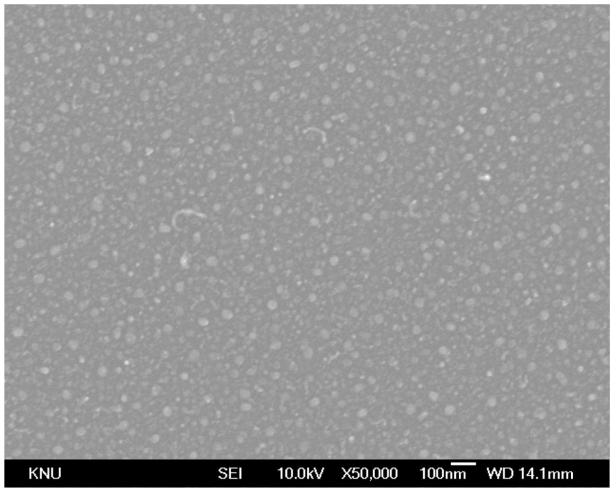


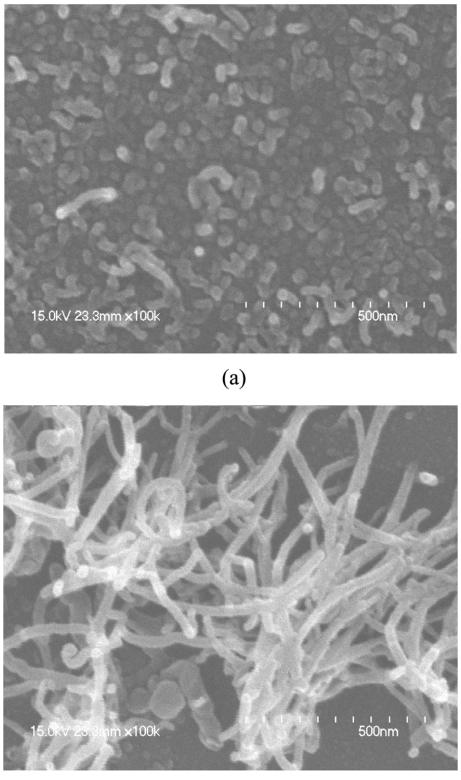
Fig. 3. SEM image of Fe nanoparticles with heat treatment at 500 °C for 30 min under vacuum after depositing Fe films by RF magnetron sputtering at 100 W, 15 mTorr for 5min.

착시간을 3분, 5분, 7.5분 10분으로 변경시켜가면서 증착한 후에 진공 하에서 수소를 공급하면서 기판온도 500 °C에서 30분 동안 열처리하여 수십 나노 크기의 철 미립자가 생성되는지를 SEM으로 관찰하였다. SEM 분석 결과는 Fig. 3에 나타나 있으며 대략 크기는 20 nm임을 알 수 있었다.

3-3. 기판의 온도의 영향

RF plasma CVD법에서는 고순도의 CNT 박막을 증착시키기 위해서 기판 홀더위에 접지된 grid electrode를 설치하였다. 이는 접지된 그리드 전극에서 플라즈마상태에서 생성된 이온들이 성장하는 CNT 박막에 충돌하는 것을 억제함으로써 이온충돌로 인한 비정질 탄소가 증착하는 것을 방지해주는 반면에 플라즈마에 의해 발생된 탄소원자나 라디칼은 확산에 의하여 그리드 전극을 통과하여 기판 표면에 도달하기 때문에 고순도 CNT 박막이 증착되어지는 것으로 여겨진다[4-6]. Fig. 4에 보여준 바와 같이 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr, 650 °C에서 60분 동안 그리드 전극을 설치하지 않은 경우와 설치한 경우를 보여준 SEM 사진이다. 그리드 전극을 설치하지 않을 경우에는 그리드 전극을 설치한 경우에 비해 CNT 박막의 밀도가 큰 차이가 있음을 보여주고 그리드를 설치하지 않은 경우에는 거의 CNT 박막이 성장하지 않음을 볼 수 있다.

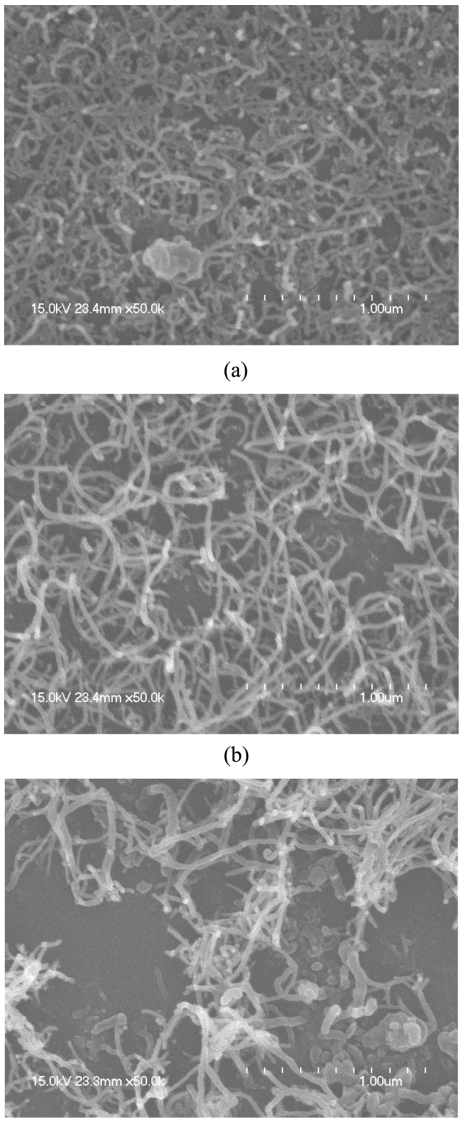
접지된 그리드 전극이 설치된 RF plasma CVD 장비를 이용하여 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr에서 1 h 동안 온도를 550, 600, 그리고 650 °C로 변화시켜가면서 CNT를 성장시킨 SEM



(a)

(b)

Fig. 4. SEM images of CNT films deposited (a) without, (b) with grid electrode at 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr, 650 °C for 1 h.

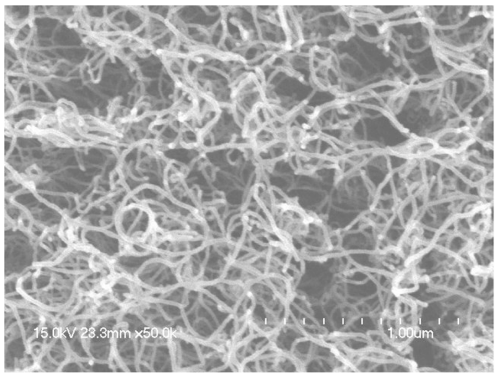


(a)

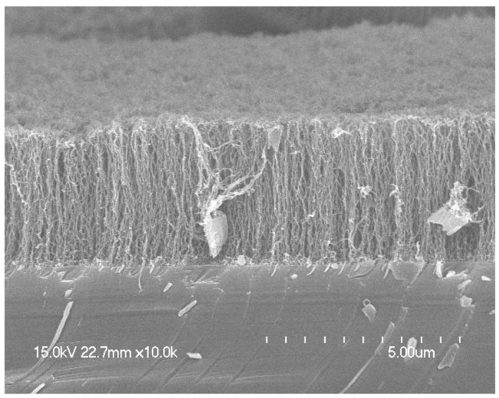
(b)

(c)

Fig. 5. The SEM images of CNT films deposited by RF plasma CVD at (a) 550 °C, (b) 600 °C, and (c) 650 °C, and 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr for 1 h.



(a)



(b)

Fig. 6. The optimum SEM images of CNT films deposited by RF plasma CVD: (a) surface view, (b) cross-sectional view at 600 °C, 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 150 mTorr for 1 h.

이미지는 Fig. 5에 나타나있다. 600 °C까지는 증착된 CNT 박막의 밀도는 증가하나, 온도가 650 °C로 올라감에 따라 증착된 CNT 막의 밀도는 다소 감소함을 알 수 있었고 또한 나노튜브의 직경도 굵어짐을 알 수 있다. RF plasma CVD에 의해 증착된 CNTs는 carbon nanofiber type의 CNT임을 보여준다. 이런 밀도 감소는 온도가 증가함에 따라 기판위에 증착된 철 촉매의 입자가 미세크기부터 증발하기 때문으로 여겨진다. 이 현상을 관찰하기 위해서는 보다 더 체계적인 실험 절차를 요구한다.

Fig. 6은 본 실험 결과에서 최상으로 얻어진 탄소나노튜브의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. 이 사진에서 보여준 바와 같이 직경 20~30 nm, 5 μm의 길이의 잘 배열된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

증착된 CNT 박막의 순도 및 화학적 구조를 관찰하기위해서 증착 기판 온도 변화에 따른 Raman을 분석한 결과는 Fig. 7에 나타나있다. 이 분석 결과는 삼중 라만 분광기로써 광원을 아르곤 레이저(514 nm, 488 nm)를 이용하여 측정한 탄소 나노튜브의 분광학적 특성을 나타낸 것이다.

이 스펙트럼의 일반적인 모양은 다른 연구자들[7~10]이 얻은 탄소나노튜브의 스펙트럼과 비슷하지만 1,350 cm^{-1} 부근의 D선(disorder)과 1,580 cm^{-1} 부근의 G선(graphite)의 주된 라만 활동도를 나타낸다고 보고되고 있다[11]. G선은 흑연 결정체로 흑연화된 탄소나노튜브를 나타내고, D선은 탄소나노튜브 이외의 탄소질의 불순물이나 graphite의 구조적 결함에 의한 피크가 나타났다. Fig. 7에서 보여 준 바와 같이 증착 기판 온도가 550, 600 °C에서는 별 차이가 없으나

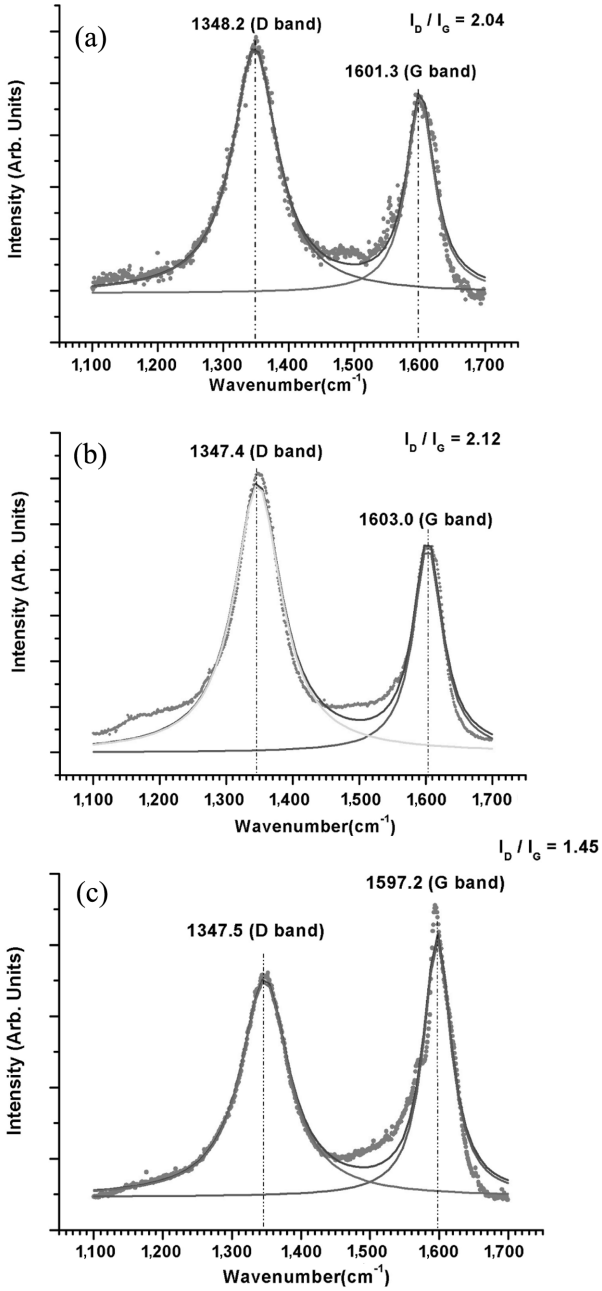


Fig. 7. Raman spectrum of CNT films deposited by RF plasma CVD at (a) 550 °C, (b) 600 °C, and (c) 650 °C, and 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr for 1 h.

650 °C으로 증가함에 따라 피크 곡선 아래의 면적 비(즉 I_D/I_G)가 감소함을 보여준다. 이는 높은 온도에서 고 순도의 탄소 나노튜브가 증착되어짐을 알 수 있었다.

또한 증착된 CNT 박막의 순도 및 화학적 구조를 관찰하기위해서 증착 기판 온도 변화에 따른 XPS를 분석하였다.

Fig. 8은 RF plasma CVD 장치에서 RF power 200 W, 반응기 압력 200 mTorr, 기판온도 600 °C에서 1시간 동안 증착시킨 CNT의 XPS spectrum이다. 이 스펙트럼들은 대략 285 eV에서 C 1s 피크가 지배적이며 530 eV에서 O 1s 피크가 나타난다. 이것은 공기 노출에 의해 표면에 화학적으로 흡수된 산소에 의해 나타난다고 볼 수 있다. 또한 CNT를 성장하기 위해서 촉매로 사용하였던 철의 피크

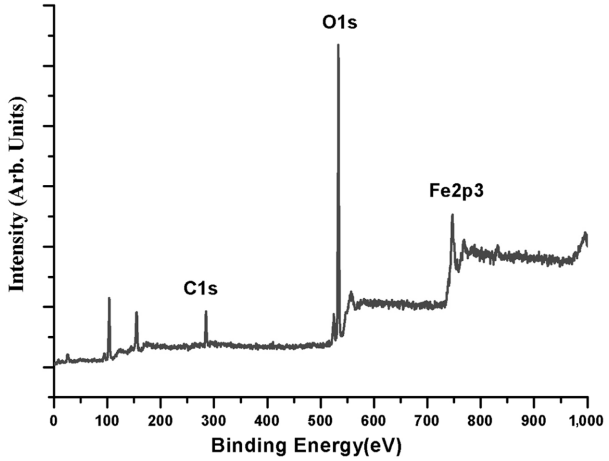


Fig. 8. XPS spectrum from Carbon nanotube film deposited at 550 °C, 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr for 1 h.

(Fe2p3)도 720 eV에서 나타난다[12].

Fig. 9는 증착 기판 온도에 따라 C 1s의 XPS 스펙트럼을 275 eV에서 295 eV 영역에서 gaussian 곡선 피팅에 의해 deconvolution한 결과이다. 흑연화된 CNT 박막을 나타내는 대략 284.5 eV의 결합에너지를 나타내고 그 반면에 286.8 eV 부근에서는 CNT 표면에 수소가 화학적으로 결합된 C-H 공유결합을 나타내는 낸다[13, 14]. 이것은 PECVD법으로 증착된 CNT 박막에 보고 된 값과 비슷하게 보여준다. 그러므로 곡선 아래 면적비는 CNT 박막의 순도를 측정하는 지표로 가능하다.

증착 온도 증가에 따라 XPS 결과에서도 알 수 있는 것 같이 기판의 온도가 증가함에 따라 곡선 아래 면적 비는 감소함을 알 수 있으므로 온도가 증가함에 따라 불순물이 적은 CNT 박막이 얻어짐을 알 수 있다. 이 결과는 측정 방법에 의해 약간의 차이를 제외하고는 라만 스펙트럼에 의해 얻어진 결과와 비슷한 양상을 보여준다.

Fig. 10은 생성된 탄소나노튜브의 미세구조를 분석하기 위한 TEM image이다. RF-PECVD법으로 합성시킨 탄소나노튜브는 내부공간이 비어있는 대나무 구조의 다중벽 나노튜브(multi-wall nanotubes)임을 알 수 있으며, 촉매금속(Fe)이 탄소나노튜브의 끝 부분에 존재하는 tip-growth임을 알 수 있다.

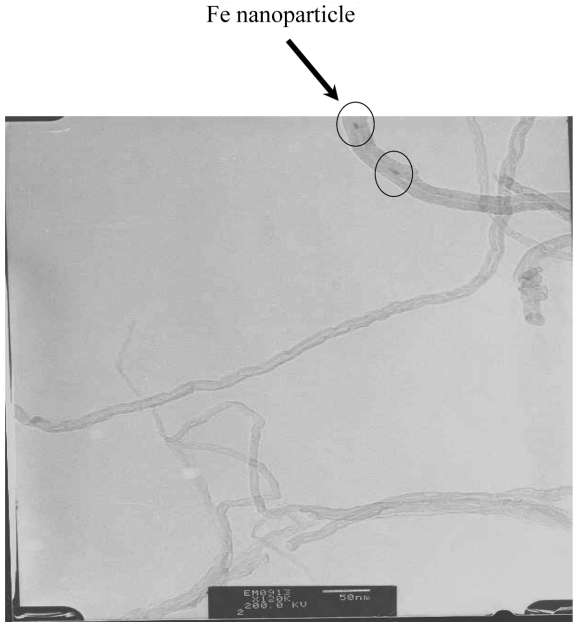


Fig. 10. The TEM image of the deposited CNT films by RF-plasma CVD at 550 °C, 200 W, 60%H_2/15%C_2H_2, 200 mTorr for 1 h.

4. 결 론

RF plasma CVD법을 이용하여 금속촉매(Fe)가 증착된 SiO_2 기판 위에 H_2와 C_2H_2의 혼합가스를 사용하여 증착된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 특성들을 기판의 온도를 변화시키면서 조사하였다. 순도 높은 CNTs를 합성하기 위해서 RF-plasma CVD 장치의 substrate holder 위에 grid mesh cover를 사용하였다.

증착된 박막들의 SEM 분석 결과로 CNT 박막은 반응온도가 높을수록 성장속도가 빠르고 높은 생성밀도를 보였다. 그러나 기판온도가 650 °C를 넘어서면서 오히려 감소했다. 또한 증착된 박막들의 raman 및 XPS 분석 결과로 grid mesh cover를 설치하여 플라즈마가 기판표면에 직접 닿지 않도록 하여 carbon soot가 없는 고순도 CNTs를 증착할 수 있었다. 본 실험 결과에서 최상으로 얻어진 탄소나노튜브의 표면 및 단면의 SEM 사진에서 보여준 바와 같이 직경 20~30 nm, 5 μm의 길이의 잘 배열된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

이때 증착된 CNTs는 TEM 분석을 통해 대나무형태의 다 중벽 나

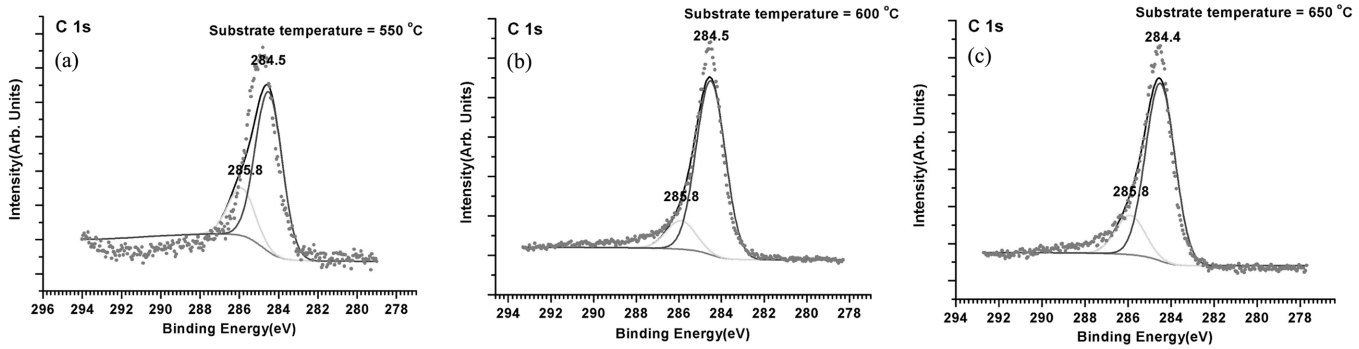


Fig. 9. Deconvolution of the XPS C1s peaks of the carbon nanotube films deposited at (a) 550 °C, (b) 600 °C, and (c) 650 °C, and 200 W, 60 sccm H_2/15 sccm C_2H_2, 200 mTorr for 1 h.

노튜브(multi-wall nanotube)로써 촉매금속이 CNTs의 끝에 위치하여 성장하는 tip-growth 형태의 성장모습을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업자원부 지정 공주대학교 자원재활용 신소재 지역혁신센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Iijima, S., "Helical Microtubule of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58(1991).
2. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications," Springer, Berlin(2001).
3. Lee, C. J., Park, J., Kim, J. M., Huh, Y. and No, K. S., "Low-temperature Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition using Pd, Cr and Pt as Co-catalyst," *Chem. Phys. Lett*., **327**(5-6), 277-283(2000).
4. Kishimoto, S., Kojima, Y., Ohnom Y., Sugai, T., Shinohara, H. and Mizutani, T., "Growth of Mm-long Carbon Nanotubes by Grid-inserted Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys*., **44**(4A), 1554-1557(2005).
5. Show, Y., Yabe, Y., Izumi, T. and Yamauchi, H., "Development of Triode Type RF Plasma Enhanced CVD Equipment for Low Temperature Growth of Carbon Nanotube," *Diamond Relat. Mater*. **14**(11-12), 1848-1851(2005).
6. Park, K. C., Yoon, H. S., Ryu, J. H., Lim, S. H., Moon, J. H. and Jang, J., "Electron Emission from a Carbon Nanotube Grown in a Hole by Using a Triode Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Kor. Phys. Soc*., **48**(6), 1365-1368(2006).
7. Kastner, J., Pichler, T., Kuzmany, H., Curran, S., Blau, W., Weldon, D. N., Delamesiere, M., Draper, S. and Zandbergen, H., "Resonance Raman and Infrared Spectroscopy of Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett*., **221**(1.2), 53-58(1994).
8. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G. and Saito, R., "Raman Spectroscopy on Isolated Single wall Carbon Nanotubes," *Carbon*, 40(12), 2043-2061(2002).
9. Sanjay, K., Srivastava, V. D. Vankar and Kumar, V., "Growth and Microstructures of Carbon Nanotube Films Prepared by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Process," *Thin Solid Films*, **515**(4), 1152-1560(2006).
10. Liao, K.-H. and Ting, J.-M., "Characteristics of Aligned Carbon Nanotubes Synthesized Using a High-rate Low-temperature Process," *Diamond and Related Materials*, **15**(9), 1210-1216(2006).
11. Yen, J. H., Leu, I. C., Wu, M. T., Lin, C. C. and Hon, M. H., "Effect of Nanowire Catalyst for Carbon Nanotubes Growth by ICP-CVD," *Diamond and Related Materials*, **14**(3-7), 841-845(2005).
12. Konya, Z., Vesselenyl, I., Kiss, J., Farkas, A., Oszko, A. and Kiricsi, I., "XPS Study of Multiwall Carbon Nanotube Synthesis on Ni-, V-, and Ni, V-ZSM-5 Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **260**(1), 55-61(2004).
13. Bratescu, M. A., Suda, Y., Sakai, Y., Saito, N. and Takai, O., "Role of Carbon Atoms in Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition for Carbon Nanotubes Synthesis," *Thin Solid Films*, **515**(4), 1314-1319(2006).
14. Okita, A., Suda, Y., Oda, A., Nakamura, J., Ozeki, A., Bhattacharyya, K., Sugawara, H. and Sakai, Y., "Effects of Hydrogen on Carbon Nanotube Formation in CH_4/H_2 Plasmas," *Carbon*, **45**(7), 1518-1526(2007).