

플라즈마-화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브 성장 메커니즘

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

탄소나노튜브는 주로 아크 방전법 (arc discharge), 레이저 애블레이션(laser ablation), 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)에 의하여 합성된다. 전통적인 열-화학기상증착법에 비하여 플라즈마를 이용한 플라즈마-화학기상증착법 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)는 상대적으로 낮은 합성 온도에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있다는 장점 때문에 높은 온도에 견디지 못하는 지지체 상에 탄소나노튜브를 직접 성장시킬 때 이로운 합성 방법으로 최근에 많은 연구가 수행되어 오고 있다. 특히, FED (field emission display)와 같이 대면적의 탄소나노튜브 필름을 필요로 하는 공정에서 전도유망한 방법으로 인식되어 오고 있다.

탄소나노튜브는 그 직경과 흑연 고리의 배열 특성에 따라 반도체 또는 도체 특성을 나타내는데, 불행히도 아직 탄소나노튜브의 직경, 길이, chirality를 제어하는 것은 아주 어려워서 반도체 또는 도체 특성의 탄소나노튜브를 뚜렷이 구분하여 만들기란 불가능한 실정이다. 원하는 물성의 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 무엇보다도 먼저 각각의 합성 공정 조건에서 합성되는 탄소나노튜브의 정확한 성장 메커니즘이 이해되어야 한다.

지금까지 PECVD를 이용한 탄소나노튜브의 합성에 관한 많은 연구가 수행되어 다양한 탄소나노튜브 성장 메커니즘이 제안되었지만, PECVD에 의한 탄소나노튜브 성장 메커니즘은 아직 명확히 정립되지 못한 상태이다. 본고에서는 PECVD에 관한 최근의 논문 [1]을 통하여 PECVD에 의한 탄소나노튜브의 상세한 성장 메커니즘에 대하여 알아보려고 한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

PECVD에 의한 탄소나노튜브 합성은 다음과 같이 크게 두 공정에 의하여 이루어진다.

- ① 수소 분위기에서 플라즈마를 이용하여 실리콘 표면에 증착된 금속 박막을 균열시켜 촉매나노입자를 형성시키기 위한 H₂ 플라즈마 처리 공정
- ② H₂와 C₂H₂의 혼합가스를 사용한 탄소나노튜브 합성 성장 공정

실리콘 상에 5 nm의 철 필름을 전자빔 증발기를 이용하여 증착시킨 후, 압력 10⁻⁴ Pa, 온도 700 °C의 PECVD 장치 내에서 10분 동안 수소가스로 에칭하여 철 나노입자를 만들었다. 철 나노촉매입자가 실리콘 표면에 형성되면 아세틸렌과 수소의 혼합 가스를 장치 내에 공급하면서 15분 동안 탄소나노튜브 필름을 성장시키면서 다음과 같은 혼합 가스의 조건에 따른 탄소나노튜브의 성장 상태를 비교 분석하였다.

- case 1 : [C₂H₂]/[H₂] = 15sccm/60sccm
- case 2 : [C₂H₂]/[H₂] = 25sccm/100sccm

탄소나노튜브 성장 상태를 SEM 분석한 결과, case 1에서는 10-50 nm의 균일한 직경의 탄소나노튜브가 성장되었으나, case 2의 경우는 많은 양의 입자상 탄소물질들이 탄소나노튜브의 벽에 부착된 상태로 합성되었다.

case 1에서 합성된 탄소나노튜브의 TEM 분석 결과, 다중벽 탄소나노튜브의 끝단 (tip)은 날카로웠으며, 흑연층도 아주 매끄러운 (smooth) 구조의 높은 결정도 (degree of crystalline)를 보였다. 하지만 어떠한 촉매입자도 탄소나노튜브의 내부나 끝단에서 관찰되지 않은 '바닥 성장 메커니즘 (base growth mechanism)'에 의하여 탄소나노튜브가 성장되었다.

case 2에서 합성된 탄소나노튜브도 case 1에서와 비슷한 직경의 다중벽 나노튜브로 확인되었지만, case 1에서와는 달리 탄소나노튜브의 벽층이 끊어진 구조적 결함들이 많이 발견되었다. 또한 촉매입자들이 끝단에서 발견되지 않는 나노튜브들과 끝단에서 발견되는 나노튜브들이 혼재하는 것으로부터 탄소나노튜브들이 '바닥 성장 메커니즘'뿐만 아니라 '끝단 성장 메커니즘 (tip growth mechanism)'이 함께 일어나는 것을 알 수 있었다.

3. 탄소나노튜브 합성 성장 메커니즘

화학기상증착에 의한 탄소나노튜브 성장 메커니즘은 Baker 등 [2]에 의하여 제안된 모델에 기초를 한다. 고온 분위기의 촉매입자 표면에서 탄화수소 가스의 열분해 현상이 일어나, 탄소 원자들이 촉매입자 표면에 축적되어 입자 내부로 확산된다. 촉매입자 상에서 탄소원자의 축적 (accumulation)이 과포화 상태에 이르게 되면 얇은 흑연층이 촉매입자를 감싸게 되고, 흑연층의 침출 (precipitation)이 연속적으로 일어남에 따라 탄소나노튜브가 형성되게 된다. 탄소나노튜브가 성장될 때 촉매입자의 위치에 따라 탄소나노튜브는 바닥 성장 메커니즘 또는 끝단 성장 메커니즘에 의하여 그 성장이 이루어진다. 바닥 성장 메커니즘은 촉매입자가 탄소나노튜브가 성장되는 동안 지지체 상에 계속 머물러 있을 때 일어나고, 반면 끝단 성장 메커니즘은 촉매입자가 지지체로부터 떨어져서 탄소나노튜브의 끝단에 위치할 경우 일어난다.

게 된다.

PECVD에 의한 탄소나노튜브 합성은 다음과 같은 여러 요소들에 의하여 영향을 받기 때문에 아주 복잡하다 [3].

- 촉매입자의 물성 [3, 4, 5, 6]
 - 일반적으로 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni) 촉매입자를 사용한다.
 - 철 촉매입자 : 다른 촉매에 비하여 긴 탄소나노튜브를 합성할 수 있으며, 바닥 성장 메커니즘을 주로 따른다.
 - 코발트 촉매입자 : 다른 촉매에 비하여 가장 작은 직경의 탄소나노튜브를 합성할 수 있으며, 마찬가지로 바닥 성장 메커니즘에 의하여 탄소나노튜브를 성장시킨다.
 - 니켈 촉매입자 : 끝단 성장 메커니즘에 의하여 탄소나노튜브가 성장된다.
- 촉매입자와 지지체 사이의 상관관계, 즉 지지체의 물성 [7]
 - 촉매입자와 지지체간의 부착력이 강할수록 바닥 성장 메커니즘에 따라 탄소나노튜브가 성장된다.
- 촉매입자를 가로지르는 온도 구배
- 수소를 이용한 플라즈마 처리 효과 [8, 9, 10]
 - 나노튜브 끝단으로부터 촉매입자가 제거되어 끝단 구조가 변형될 수 있다.
 - sp² 탄소구조가 sp³으로 부분적인 재조합 (dehybridization) 되어 평균 일함수 (work function)가 감소한다.
 - 수소 원자에 의하여 탄소나노튜브 표면의 공유결합 (dangling bond)이 끊어져 낮은 일함수의 C-H 결합을 형성시킨다.
 - C-C 결합들이 끊어져 많은 결함 (defects)과 나노결절 (nanonodes)을 생성시킨다.
 - 이온 충돌에 의하여 촉매입자들이 가열되어 탄소 원자의 확산과 용해도를 향상시켜, 결국에는 낮은 온도에서 탄소나노튜브의 성장을 가능하게 한다.

최근 논문 [1]에 의하면 PECVD에 의한 철 촉매입자로부터의 탄소나노튜브의 성장 메커니즘은 다음과 같다. 철 촉매입자 표면에서 아세틸렌 가스의 열분해에 의하여 탄소 원자들이 축적되고, 지지체 상에 형성된 플라즈마에 의하여 촉매입자 표면에서의 이온 충돌 효과가 상승하여 촉매입자로서의 탄소 원자의 확산 속도가 증가하게 된다. 탄소 원자들의 촉매입자로서의 확산이 평형상태에 이르러 결국 과포화 상태가 되면, 탄소 원자들은 촉매입자 표면으로부터 침출되어, 얇은 흑연층을 형성하여 원통형상의 흑연 셸로 발달하여 탄소나노튜브로 성장된다. 가스 조성비가 달라질 경우, 공급되는 탄소 원자의 농도뿐만 아니라 플라즈마 강도도 크게 변한다.

- 탄소 원자의 농도가 낮은 경우는, 촉매입자로 공급되는 탄소 원자들과 탄소나노튜브의 성장 사이에 평형 상태가 유지되어, 결정상의 결함이 없는 탄소나노튜브

가 성장될 수 있다.

- 그러나 탄소 원자의 농도가 높은 경우는, 많은 탄소 원자가 촉매입자로 확산 공급되어 일부 촉매입자들이 지지체 표면으로부터 떨어져 끝단 성장 메커니즘에 의하여 탄소나노튜브가 성장된다. 그러나 지지체 표면에 강하게 부착되어 있는 촉매입자들은 여전히 바닥 성장 메커니즘에 의하여 탄소나노튜브로 성장된다. 탄소원자의 과다 공급은 탄소나노튜브의 성장을 향상시킬 수 있지만, 탄소 원자의 침출 속도가 탄소나노튜브의 성장 속도에 비하여 더 빠를 경우, 강한 성장력은 탄소나노튜브의 벽의 붕괴를 초래할 수 있다.

4. 결론

플라즈마에 의한 이온 충돌로 인하여 촉매입자의 탄소원자 확산 속도가 향상되는 PECVD 공정에서 탄소나노튜브의 성장 메커니즘은 가스 조성 조건과 강한 상관관계 (correlation)가 있다. 탄소 원자의 공급량이 적은 경우는 바닥 성장 모드에 지배를 받고, 탄소 원자의 공급량이 많은 경우는 바닥 성장 모드와 함께 촉매입자의 지지체 표면으로부터의 분리로 인하여 끝단 성장 모드에 의해서도 지배를 받는다. 촉매입자로의 탄소 원자의 공급량이 과다한 경우 탄소나노튜브의 성장 속도를 향상시킬 수 있지만, 탄소나노튜브의 성장 속도보다 더 빠르게 탄소 원자가 침출될 경우 탄소나노튜브의 벽이 붕괴되어 결함이 발생하기도 한다.

참고문헌

1. J. Jiang, T. Feng, X. Cheng, L. Dai, G. Cao, B. Jiang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B* 244 (2006) 327.
2. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.* 26 (1972) 51.
3. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2767.
4. H. Sato, H. Gakegawa, Y. Saito, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003) 2564.
5. Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, *App. Phys. Lett.* 78 (2001) 1394.
6. J. I. Sohn, C. J. Choi, S. Lee, T. Seong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3130.
7. K. Song, W. J. Yu, Y. S. Cho, G. S. Choi, D. Kim, *Nanotechnology* 15 (2004) 590.
8. C. Y. Zhi, X. D. Bai, E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1690.
9. K. Yu, Z. Zhu, Q. Li, W. Lu, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 811.
10. C. Ducati, L. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3299.