

RF 플라즈마-화학기상증착법에서 DC-bias 전압이 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향

한국에너지기술연구원
박석주

1. 서론

플라즈마-화학기상증착법 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)는 수직 배열된 탄소나노튜브들을 성장시킬 수 있는 최선의 합성 방법이다. Ren 등 [1]은 PE hot-filament CVD를 이용하여 디스플레이 글래스 상에 CNT를 수직 배열되게 합성 성장시켰다. Choi 등 [2]은 마이크로웨이브 PECVD를 이용하여 수직 배열된 CNT의 직경, 성장률, 밀도를 제어하였다. Chhowalla 등 [3]은 DC (direct current) glow PECVD의 플라즈마 조건에 따른 CNT 형상을 조사하였다. Merkulov 등 [4]은 DC glow PECVD에 의하여 수직 배열 성장된 탄소나노섬유의 형상과 성장 기체에 관하여 연구하였다. DC-biased RF PECVD에 의한 상온 대기압 조건에서 불규칙한 방향으로 성장된 CNT들의 성장 기체에 관하여 Boskovic 등 [5]이 보고한 바 있다. 본고에서는 Shiratori 등 [6]에 의하여 수행된 DC-biased RF PECVD에 의한 수직 배열된 CNT의 성장 기체와 DC-bias 전압의 크기가 CNT 성장에 미치는 영향에 관하여 알아보하고자 한다.

2. 탄소나노튜브 합성 실험

RF 플라즈마 공정에 DC-bias 전압이 양극 (anode)과 음극 (cathode) 사이에 인가된다. 양극과 음극 사이 거리는 10 cm이며, 양극은 접지와 연결되어 있다. 플라즈마는 양극 사이의 자기장을 따라 형성되고, CNT가 성장될 지지판은 음극 판 위의 플라즈마 아크 내부에 설치된다. 지지체 위에는 두께 100 nm의 Ni 층과 30 nm의 Cr 층이 코팅되어 있으며, 수소 가스 22 sccm을 공급하면서 압력 7 Pa, RF power 350 W, DC-bias 전압 50 V 조건에서 2 분간 Ni 층의 산화물을 제거하기 위한 환원처리를 한다. 그 다음 수소 21 sccm과 아세틸렌 0.4 sccm을 공급하면서 압력 8 Pa, RF power 400 W, 온도 500 °C 이하의 조건을 유지하면서 1 시간 동안 CNT를 성장시킨다.

평균 DC-bias 전압이 80 V로 유지된 상태의 PECVD에서는 Ni 입자를 끝단에 포함하는 컵이 쌓인 형상의 층으로 구성된 직경 100 nm 이하의 CNT들이 관찰되었다. 탄소 층들은 서양배 (pear) 형상의 촉매입자의 모서리 (edge)를 따라 0.34 nm의 간격 차를 두며 형성되었다. 그러나 DC-bias 전압이 200 V인 경우는 불량한 상태의 탄소 물질들이 지지체 상에서 관찰되었다.

3. 탄소나노튜브 합성 성장 메커니즘

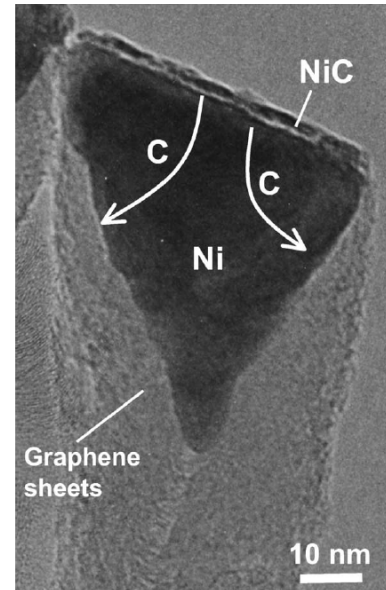
저압의 소오스 가스 분위기에서 400 W의 RF power와 500 °C 이하의 낮은 온도 조건에서는 CNT가 성장하기 어렵다. 그러나 DC-bias 전압이 양극 사이에 인가됨으로써 CNT의 성장은 가능해진다. DC-bias 전압은 탄소 양이온 (carbonic cations)의 운동에너지를 직접적으로 증가시켜, 지지체에 대하여 선형적으로 가속화된다. 지지체 표면을 향하는 아세틸렌 양이온의 운동에너지는 양이온의 평균자유행로를 아세틸렌 중성분자의 평균자유행로와 같다고 가정하면 대략적으로 구해진다. 분자의 평균자유행로는

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi p d^2}$$

와 같이 표현되며, k 는 볼츠만상수, T 는 절대온도, p 는 압력, d 는 분자의 충돌직경을 의미한다. 충돌직경은 수소와 아세틸렌 분자의 구반경의 합으로 가정할 수 있다. 수소의 분자의 직경이 0.28 nm이고, 아세틸렌 분자의 직경이 0.4 nm임을 고려하면, 450 °C, 8 Pa 조건에서 아세틸렌의 평균자유행로는 0.25 cm가 된다. 지지체 상에 형성되는 플라즈마 영역의 두께는 약 2 cm이므로 [7], 80 V의 DC-bias 전압이 인가될 경우 아세틸렌 양이온의 운동에너지는 10 eV (80 eV/(2 cm/0.25 cm))가 된다.

Baker 등 [8, 9]에 따르면, Ni 금속 표면상에서 아세틸렌 분자의 분해 (decomposition)가 일어나고, 그 중 탄소 성분은 Ni 금속으로 용해 (dissolution)되고, Ni 금속 내에서의 탄소 확산 (diffusion)과 침출 (precipitation)되는 과정을 반복하여 탄소 필라멘트로 성장한다고 설명하고 있다. Helveg 등 [10]은 CNT의 성장 기체가 탄소와 니켈 원자의 표면 확산에 의존한다고 주장하고 있다. Backer 모델을 기초로하여 고려해 볼 때, DC-biased RF PECVD 공정에서의 Ni 표면으로의 아세틸렌 양이온의 분해 과정은 일반 열 CVD공정에서와는 다르다. DC-bias 전압에 의하여 가속화된 아세틸렌 양이온은 10 eV의 운동에너지로 Ni 표면과 충돌한다. 아세틸렌 분자의 결합 에너지는 17 eV이고, 이온화 포텐셜은 11.4 eV이므로, 아세틸렌 양이온의 결합 에너지는 5.6 eV가 된다. 그러므로 분해된 탄소 C(g)와 Ni(s)로부터 NiC(s)로의 결합 엔탈피는 -7.3 eV가 되기 때문에, NiC가 형성되고 남는 초과 엔탈피는 12 eV (=10 eV - 5.6 eV + 7.3 eV)가 된다. 이 초과분의 에너지는 중성 종들로부터 형성된 C_nH_{2n+1} 소중합체 (oligomer)와 같은 불순물을 분해하게 되어, 반응 초기에는 불순물이 전혀 생성되지 않고 Ni 금속 표면상에서 탄화물이 생성될 수 있다. 플라즈마 공정이 진행되는 동안 지지체 표면에 형성된 Ni 입자들은 CNT 성장의 핵으로 작용하게 된다. Ni 입자의 끝단에 탄소 원자가 용해되어 NiC가 형성되고, 온도 구배를 따라 탄소 원자들이 확산되어 Ni 입자의 뒷면에서 침출되게 된다. Ni 입자의 직경이 100 nm 이하인 경우 Ni 입자 아래로의 탄소의 침출에 의하여 지지체 표면으로부터 떨어져 부상하게 되고, Ni 입자가 CNT

끝단에 위치한 상태로 계속 성장하게 된다. 아래 그림은 CNT 성장 기제를 설명해주는 서양배 모양의 Ni 입자를 보여준다. 서양배 모양의 Ni 입자의 top 위치에는 NiC 층이 존재한다. 그리고 Ni 입자 아래로 컵 형상의 흑연층이 dissolution/diffusion/precipitation mechanism에 따라 형성된다. 이와 같은 메커니즘의 반복을 통하여 최종적으로 컵이 쌓인 형상(cup-stacked type)의 CNT가 성장된다. 이러한 CNT 성장 과정에서 가속화된 양이온은 CNT의 top에 집중되는 전기장에 의하여 CNT의 top을 공략하게 되어, 수직 배열된 CNT들로 성장하게 된다.



만약 DC-bias 전압이 인가되지 않게 되면, 양이온들은 0.1 eV의 작은 열에너지를 가지고 지지체로 돌진해 오기 때문에 아세틸렌의 양이온을 분해할 수가 없어서 CNT의 성장이 이루어지지 않는다.

반면에 DC-bias 전압이 200 V로 너무 크면, 아세틸렌 양이온들이 25 eV로 지지체 표면을 공략하기 때문에, Ni 층이 과도한 운동에너지에 의하여 아세틸렌 양이온들에 의하여 스퍼터링이 되고, CNT는 성장하지 않는다. 결국, 80 V의 DC-bias 전압이 인가된 아세틸렌/수소 가스의 플라즈마가 지지체 표면에 불순물도 남기지 않고, 지지체 표면을 파괴하지도 않으면서 Ni 표면으로의 탄소의 용해를 증진시켜 CNT의 성장을 원활하게 한다. 특히 낮은 온도와 압력 조건에서의 RF PECVD의 경우 DC-bias 전압은 dissolution/diffusion/precipitation 과정의 CNT 성장 메커니즘에 중요하게 작용한다.

4. 결론

DC-bias 전압을 인가시킨 RF PECVD 공정에서 수소와 아세틸렌 가스를 이용한 CNT 합성을 수행한 결과, 적당한 DC-bias 전압이 인가된 저압 조건의 RF PECVD가 컵이 쌓인 형상의 흑연층으로 이루어진 수직 배열된 CNT들을 500 °C 이하의 저온 조건에서 성장시킬 수 있는 최적의 방법으로 제안되었다. DC-bias 전압이 인가된 RF PECVD 공정에서의 CNT 성장 메커니즘은 dissolution / diffusion / precipitation 메커니즘으로 설명될 수 있으며, CNT의 효과적인 성장은 DC-bias 전압의 크기를 조정하여 탄소 성분을 포함하는 양이온의 충돌 에너지를 제어함으로써 쉽게 향상될 수 있다.

참고문헌

1. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N.

- Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
2. Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2367.
 3. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5308.
 4. V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, M. L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 492.
 5. B. O. Boskovic, V. Stolojan, R. U. A. Khan, S. Haq, S. R. P. Silva, *Nat. Mater.* 1 (2002) 165.
 6. Y. Shiratori, H. Hiraoka, M. Yamamoto, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 31.
 7. N. Mutsukura, K. Kobayashi, Y. Machi, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2657.
 8. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.* 26 (1972) 51.
 9. R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.* 30 (1973) 86.
 10. S. Helveg, C. Leopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Norskov, *Nature* 427 (2004) 426.