

# MPCVD를 이용하여 밀리미터 길이로 수직 정렬된 탄소나노튜브의 합성

김유석 · 송우석 · 이승엽 · 최원철 · 박종윤\*

나노튜브 및 나노복합구조 연구센터, 성균나노과학기술원, BK21 물리연구단, 성균관대학교, 수원 440-746

(2009년 4월 21일 받음, 2009년 5월 20일 수정, 2009년 5월 20일 확정)

본 연구에서는 철(Fe)을 촉매금속으로 사용하고 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법(microwave plasma CVD)을 이용하여 얇은 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 촉매금속으로 사용된 철은 직류 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착하였으며, 탄소나노튜브의 합성에는 플라즈마 공급원인 수소(H<sub>2</sub>), 탄소 공급원인 메탄(CH<sub>4</sub>)과 함께 미량의 산소(O<sub>2</sub>) 또는 아르곤(Ar)과 함께 물을 수증기의 형태로 사용하였다. 산소 또는 수증기의 추가에 따른 탄소나노튜브의 성장률의 변화를 주사전자현미경으로 조사하였으며, 결정구조를 투과전자 현미경을 통해 관찰하였다. 또한 라만 분광법을 이용하여 추가 주입 기체의 종류에 따른 탄소나노튜브의 결정성의 변화를 분석하였다. 실험결과, 산소를 추가로 주입하였을 때 성장률이 가장 컸고 결정성도 개선되는 것을 확인하였다. 최종적으로 150 분 동안 합성하여 기판 위에 2.7 mm 이상의 수직 정렬된 얇은 다중벽 탄소나노튜브(thin-multiwalled CNTs)를 합성할 수 있었다.

주제어 : 탄소나노튜브, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법

## I. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs)는 강철 보다 10-100배 견고할 뿐만 아니라 영률과 탄성률은 각각 1.8 TPa, 1.3 TPa에 달하는 매우 우수한 역학적, 기계적 강도를 지니고 있다. 또한 하나의 탄소원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합하여 육각형의 형태를 이루고 있는 단일층 혹은 연판을 말아 놓은 구조를 갖는 탄소나노튜브는 축에 대해 감기는 형태(chirality)와 그 직경에 따라 도체 또는 반도체 특성을 나타낸다 [1]. 보통의 재료에서는 찾아보기 힘들게 탄소나노튜브는 직경이 나노 크기인 반면 길이는 수  $\mu\text{m}$ 에서 수 mm까지 길이 대 직경의 비(aspect ratio)가 수만이 넘기 때문에 다른 물질보다 강한 전기장을 갖는 전계 방출 효과와 구리 이상의 전기전도도, 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도와 대기에서 750 °C 까지 안정한 열안정성으로 인하여 전계방출소자(field emitter) [2,3], 전기적 특성을 활용한 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistors; FET) [4], 박막 트랜지스터(thin-film transistor; TFT) [5], 논리게이트(logic gates) [5], 태양전지(solar cell) [6], 나노소자, 다양한 가스 검출을 위한 고감도 센서 [7],

물리적강도와 높은 전기전도도를 활용한 고분자-탄소나노튜브의 고기능 복합체 [8] 등 많은 분야에서 연구가 활발히 전개되고 있다.

특히 탄소나노튜브는 열적 안정성과 기계적 강도 때문에 탄소나노튜브 나노섬유, 나노복합체의 소재로서 크게 기대를 모으는 나노 소재 중에 하나이다. 이러한 이유로 수직으로 배열된 길이가 수 mm에 이르는 탄소나노튜브의 합성 연구에 많은 관심이 집중 되고 있다. 합성 방법 중 성장 변수를 비교적 용이하게 조절, 변경하는 것이 가능한 화학기상증착법(chemical vapor deposition; CVD)을 이용하여 수 mm의 탄소나노튜브를 합성한 연구 결과들이 발표되고 있다 [9,10]. 그러나 아직은 수직 성장인 경우에는 그 성장 속도가 매우 느릴 뿐만 아니라 합성 시간이 길어지면 도리어 성장 속도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 최근에는 탄소나노튜브의 성장 속도를 증가시키기 위해서 합성 과정 중 탄화수소 이 외에 물, 알코올, 공기 등을 넣어주어 비정질 탄소의 흡착으로 인해 활성화된 촉매금속의 반응시간을 증가시키는 성장 방법에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다 [11-16].

본 연구에서는 단층벽 탄소나노튜브(singlewalled carbon

\* [전자우편] cypark@skku.edu

nanotubes; SWCNTs)의 뛰어난 전기적 특성과 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotubes; MWCNTs)의 열적, 전기적 안정성을 동시에 지닌 얇은 다중벽 탄소나노튜브(thin-multiwalled carbon nanotubes; t-MWCNTs)를 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법(microwave plasma chemical vapor deposition; MPCVD)을 이용하여 합성하였다. 본 실험에서 사용된 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법은 기존의 다른 화학기상증착법에 비해 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 장점을 가지며, 고출력(~600 W 이상)의 플라즈마를 사용하기 때문에 성장률(growth rate; 단위시간당 합성된 탄소나노튜브의 길이)이 높고 고밀도의 탄소나노튜브의 합성이 가능하다 [17]. 우리는 우선 합성 시간에 따른 탄소나노튜브의 성장률을 연구하였고, 탄소나노튜브의 합성과정에서 미량의 산소를 주입함으로써, 산소가 탄소나노튜브의 합성에 미치는 효과를 여러 측정 방법을 이용하여 연구하였다.

## II. 실험 방법

탄소나노튜브의 합성에 사용된 기판의 제작 과정은 다음과 같다. n형 Si 웨이퍼(001) 위에 직류 마그네트론 스퍼터(DC magnetron sputter)를 이용하여 알루미늄(Al)을 수십 nm 두께로 증착 후, Al/Si(001) 기판을 대기 중에서 열적산화과정(thermal oxidation process, 650 °C, 10 분)을 통해 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 막을 형성시켰다. 촉매금속인 철(Fe) 역시 직류 마그네트론 스퍼터를 이용하여 3 nm 두께로 증착하였다. 위의 구조에서 버퍼층(buffer layer)으로 사용된  $Al_2O_3$ 는 촉매금속인 Fe와 Si 사이의 반응으로 발생하는 철-실리사이드의 형성을 막을 뿐만 아니라 Fe 입자들의 뭉치는 현상을 방지하는 효과가 탁월하여  $TiO_2$ 나  $TiN$ 을 버퍼층으로 사용하는 경우에 비하여 직경이 작은 탄소나노튜브를 합성하는데 도움을 준다고 보고된바 있다 [18]. 이렇게 준비된 기판에 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성시켰다. 합성 과정에서 사용된 가스는 플라즈마 공급원으로써 수소( $H_2$ )와 탄소 공급원의 역할을 하는 메탄( $CH_4$ )를 각각 90, 10 sccm 사용하였다. 또한 앞서 언급한 산소( $O_2$ )의 효과를 알아보기 위해 합성 과정 중에  $O_2$ 를 ~2.5 sccm 주입해 주었으며, 탄소나노튜브의 성장률을 향상시키는데 가장 효과적

인 것으로 잘 알려진 물( $H_2O$ )을 아르곤(Ar) ~10 sccm과 함께 수증기 형태로 주입해 주어 두 경우를 비교하였다. 합성 중 진공도는 약 20 Torr, 기판의 온도는 700 °C, 마이크로웨이브(2.45 GHz)의 출력은 800 W로 유지시켜주었다. 합성된 시료의 표면 특성은 주사전자 현미경(SEM, JEOL, JSM6700F)을 통하여 관찰하였고, 결정성의 변화는 라만 분광기(Renishaw, Invia Basic)와 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM2100F)을 통하여 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

합성 시간에 따른 탄소나노튜브의 길이 변화를 확인하기 위해 우선 시간을 10 분~70 분 까지 20 분 간격으로 변화시키며 탄소나노튜브의 길이 변화를 관찰했다. Fig. 1(a)는  $H_2$ 와  $CH_4$ 를 주입하여 70 분 간 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 또한 Fig. 1(b,c)는 두 가지 가스 외에 Ar 10 sccm과 함께  $H_2O$ 를 수증기 형태로 추가로 주입한 경우와  $O_2$  2.5 sccm을 추가로 주입해 준 경우의 탄소나노튜브의 길이 변화를 보여준다. 합성 시간에 따른 3가지 방법의 실험 결과 Fig. 1(d)에서와 같이 초기 10 분에는 유사한 성장률을 보이는 반면 합성 시간이 증가함에 따라  $H_2O$ 과  $O_2$ 를 주입하지 않고  $H_2$ 와 탄소 공급원만을 이용하여 합성한 경우 성장률이 감소하는 것을 볼 수 있다. 한편  $O_2$ 를 주입하여 합성한 경우 기존에 보고된 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 길이가 긴 탄소나노튜브를 합성한 경우보다 더욱 향상된 성장률을 보였다 [16]. 이렇게  $O_2$ 를 주입해주는 방법은  $H_2O$ 를 증기 형태로 주입하는 경우에 비하여 간단하며  $O_2$ 의 양을 보다 정밀하게 조절할 수 있는 장점을 가진다. Fig. 2는  $O_2$ 를 주입하여 150 분 동안 동일한 조건에서 합성한 결과로써 그 길이는 약 2.7 mm 이었으며, 비교적 수직으로 잘 정렬된 탄소나노튜브를 확인할 수 있었다. 이러한 결과들의 보다 자세한 분석을 위하여 라만 분광기와 투과전자현미경을 이용하여 합성된 탄소나노튜브의 결정성과 표면 특성을 관찰해 보았다. 탄소나노튜브의 결정성을 알아보기 위해 라만 분광기(excitation wavelength : 632.8 nm)를 이용하여 각기 다른 3가지 방법으로 70 분간 합성한 탄소나노튜브를 비교해 보았다. 일반적으로 라만 분광기를 측정함으로써 탄소나노튜브의 종류, 직경, 전기적 특성(금속성 또는 반도체성) 및

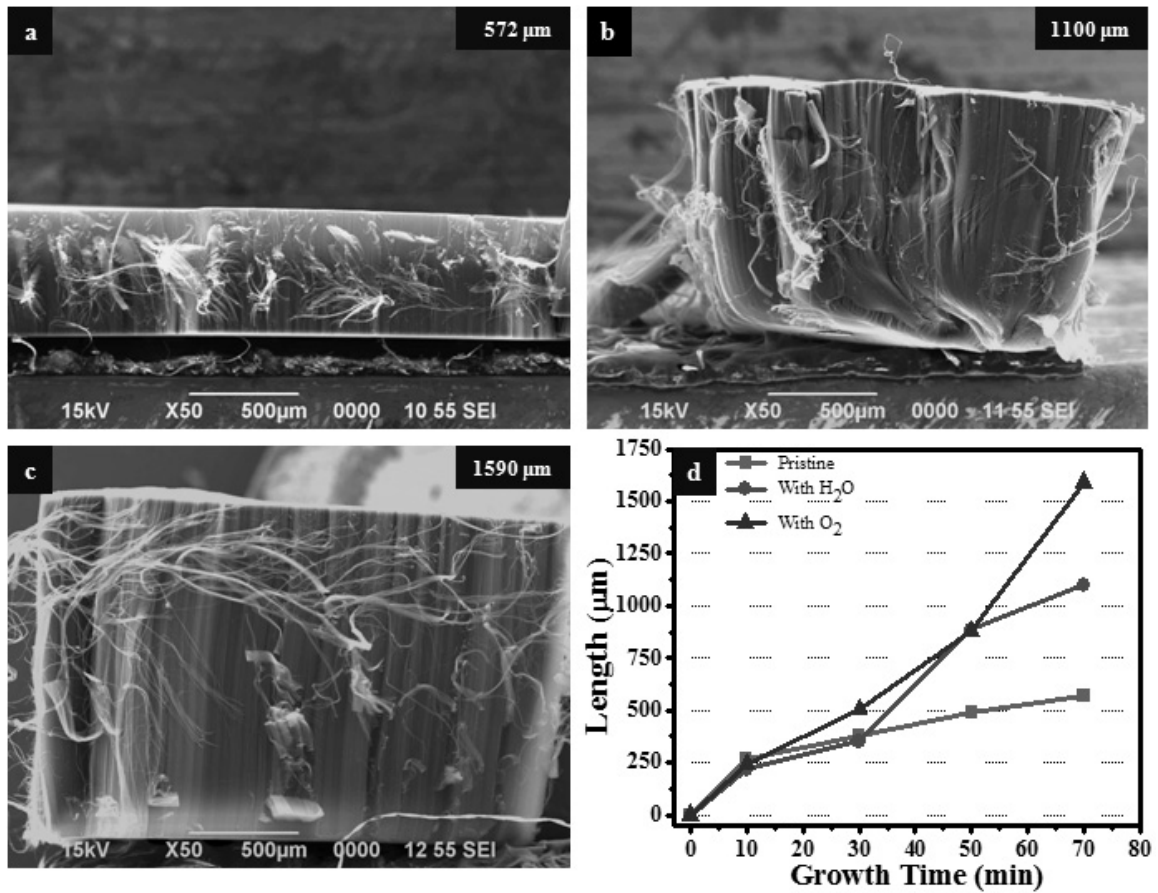


Figure 1. The FE-SEM images of (a) p-CNT, (b) H<sub>2</sub>O-CNT, (c) O<sub>2</sub>-CNT grown by MPCVD for 70 min, and (d) The CNT height for p-CNT (blue), H<sub>2</sub>O-CNT (green), and O<sub>2</sub>-CNT (red) as a function of growth time, respectively.

그 결정성을 손쉽게 확인해 볼 수 있다. 또한 탄소나노튜브의 경우는 1200~1700 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 나타나는 G-

bands와 D-bands의 면적의 비를 비교함으로써 합성된 탄소나노튜브의 흑연화(graphitization) 및 결함(defect)이나

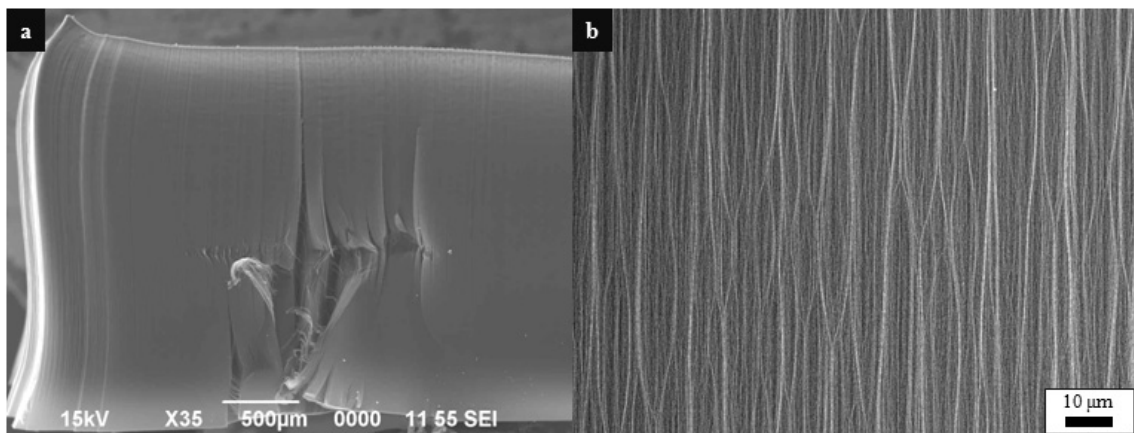


Figure 2. FE-SEM images of O<sub>2</sub>-CNT grown for 150 min (a) at low-magnification and (b) at high-magnification at the middle of Figure (a).

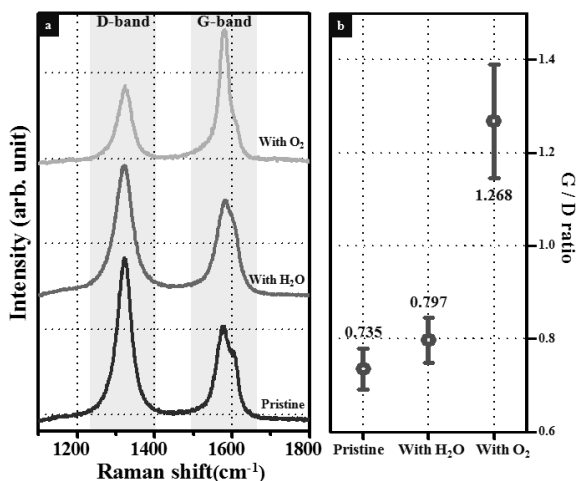


Figure 3. Raman spectra with excitation wavelength of 633 nm, (a) D-, G-band spectra in the range of 1100–1800  $\text{cm}^{-1}$  of p-CNT (bottom), H<sub>2</sub>O-CNT, and O<sub>2</sub>-CNT (top), respectively. (b) The ratios of G- to D-band for p-CNT, H<sub>2</sub>O-CNT, and O<sub>2</sub>-CNT, respectively.

무질서(disorder) 상태의 정도를 가늠할 수 있다 [19–21]. Fig. 3(a)에서 1320  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 D-bands와 1580  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 G-bands를 비교해 보면 O<sub>2</sub>를 주입해

준 경우의 D-bands가 H<sub>2</sub>O을 주입한 경우와 CH<sub>4</sub>과 H<sub>2</sub>만 주입한 경우에 비해 보다 상대적으로 작은 것을 볼 수 있으며 G-band는 더 뾰족해지는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 3(b)에서와 같이 두 bands의 면적의 비를 비교함으로써 더욱 극명한 차이를 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 여러 연구 결과들에서 보고된 것과 같이 탄소나노튜브의 합성에 참여하지 못하고 촉매금속과 튜브의 벽에 비정질 형태로 흡착되어 있는 여분의 탄소를 CO 또는 CO<sub>2</sub> 형태로 제거해 줌으로써 보다 결정성이 좋은 탄소나노튜브의 비율이 증가되었을 뿐만 아니라, 탄소원자가 촉매금속에 원활하게 공급되어 성장을 역시 증가된 것으로 생각 된다 [11,12].

라만 분광기의 결과와 일치하는 결과로 O<sub>2</sub>를 주입해 주지 않은 Fig. 4(a)는 O<sub>2</sub>를 주입해준 경우에 비하여 탄소나노튜브의 벽에 비정질 형태의 탄소들이 다량 흡착된 것을 투과전자 현미경을 통하여 관찰할 수 있었다. 투과전자 현미경을 이용하여 O<sub>2</sub>를 주입해주어 합성한 탄소나노튜브를 관찰한 결과 평균적으로 벽이 5개 정도였으며 직경은 5~10 nm 임을 확인할 수 있었다.

탄소나노튜브의 성장은 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 기구에 따르며, 이는 합성방법, 촉매금속의 증착 방법 및 버

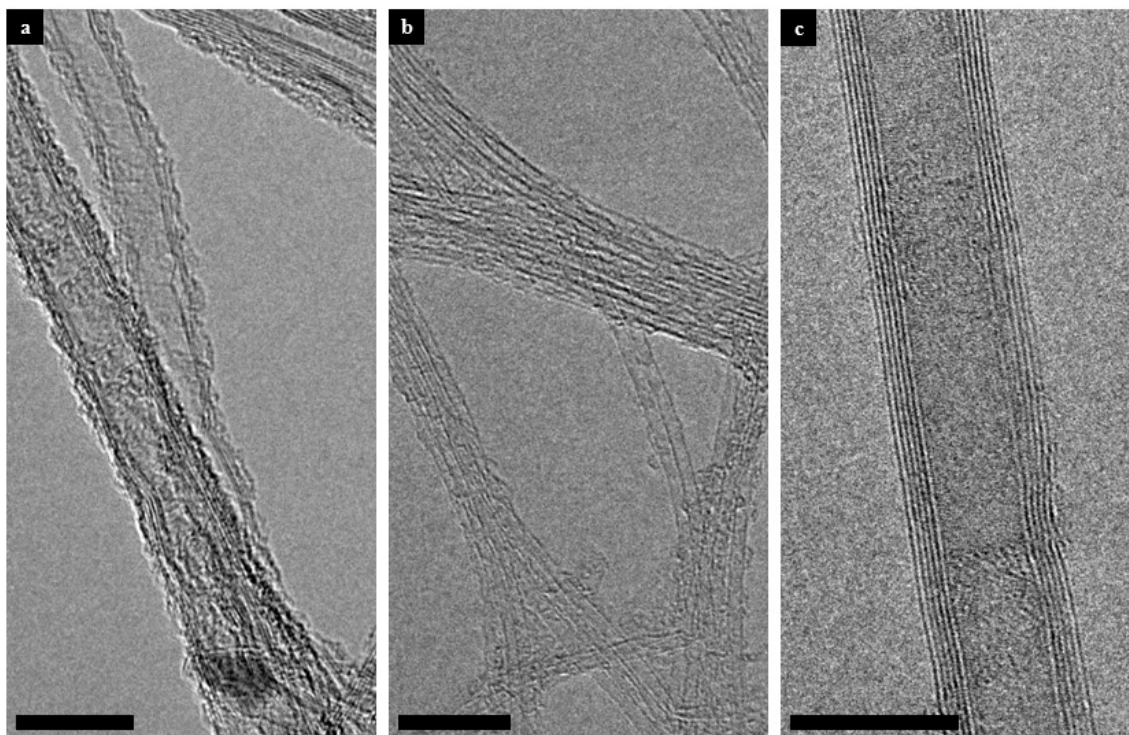


Figure 4. TEM images of (a) p-CNT and (b, C) O<sub>2</sub>-CNT grown by MPCVD. Scale bar in TEM images is 10 nm.

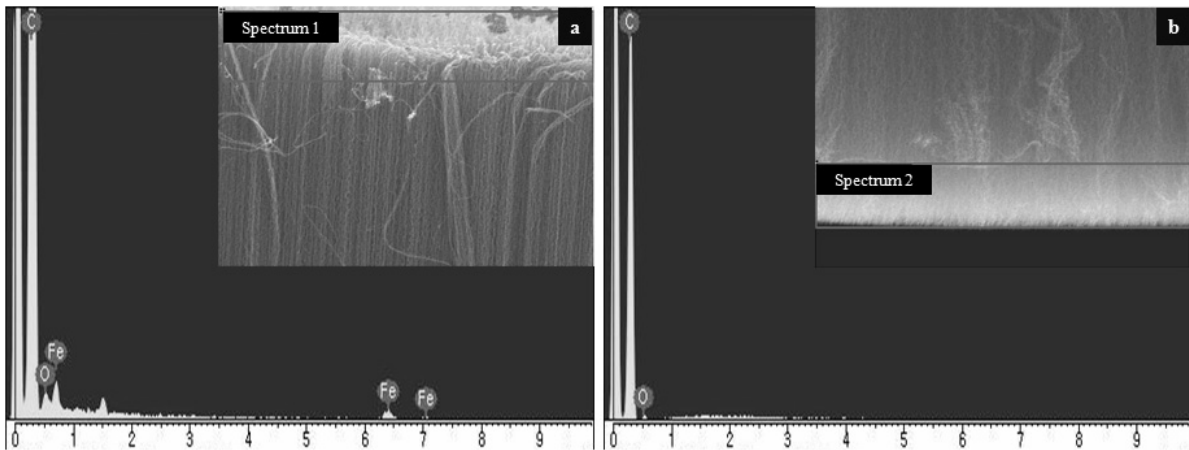


Figure 5. EDS analysis of  $O_2$ -CNT at the (a) top and (b) bottom of CNTs (inset) corresponding to SEM images, respectively.

퍼층(buffer layer)의 특성 등에 따라 tip growth model과 bottom growth model로 구분 된다 [1,22].  $O_2$ 를 주입하여 70 분 동안 합성된 시료의 성장 기구 특성을 EDS(energy-dispersive spectroscopy)를 통하여 분석하였다. 그 결과 Fig. 5에서와 같이 촉매금속으로 사용된 Fe 입자들은 탄소나노튜브의 최상층 부분에서만 발견되었다. 이는 앞선 연구 결과에서 보고된 바와 같이 버퍼층으로 사용된  $Al_2O_3$ 와 Fe의 약한 결합력 때문이라고 사료 된다 [23]. 성장 기구 중 tip growth model은 bottom growth model에 비하여 촉매금속이 외부와 더욱 가깝게 노출 되어 있어 비교적 탄소 공급이 원활 하다는 장점을 가진다. 위의 결과들로 미루어 보아 성장 과정 중 적절한  $O_2$ 의 주입과 버퍼층으로 사용된  $Al_2O_3$ 는 촉매금속에 탄소 공급을 원활하게 하여 탄소나노튜브의 성장을 및 품질을 향상시켜 준다는 것을 알 수 있었다. 하지만 그 자세한 역할과 적절한 양 그리고 주입 시점 대한 좀 더 심도 깊은 연구와 분석이 필요할 것이며 현재 이를 위해 여러 방법의 실험과 측정을 진행 중이다.

#### IV. 결 론

Si 기판위에  $Al_2O_3$ 와 촉매금속인 Fe를 증착한 후 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 합성과정 중  $O_2$ 를 주입하였을 경우, 그렇지 않은 경우에 비하여 성장률이 증가하여 그 길이는 약 300% 이상 향상된 탄소나노튜브를 합성할 수 있었다. 또한  $O_2$ 를 주입하여 합성된 탄소나노튜브는 라만 분광기 분석

결과 D-bands가 상대적으로 감소한 것을 보아 전반적으로 결정성이 향상되었으며, 투과전자현미경 사진을 통하여 얇은 다중벽 탄소나노튜브가 합성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 과잉 공급되어 탄소나노튜브로 결합하지 못하고 촉매금속의 표면과 탄소나노튜브의 벽에 비정질의 형태로 붙어있는 탄소 원자들을 CO 또는  $CO_2$  형태로 제거해 줌으로써 활성화된 촉매금속의 반응 시간을 향상시켜주어 탄소공급이 원활하게 이루어졌기 때문이라 생각된다. 이렇게 길이 대 직경비가 향상된 탄소나노튜브는 앞에서 언급한 바와 같이 큰 비표면적을 이용한 수소 저장물질, 초고용량 캐패시터, 전계방출소자 등의 활용 가능성이 높고, 뛰어난 기계적 강도를 가지고 있어 나노섬유 등의 활용에 더욱 유리해 질 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (나노튜브 및 나노복합구조연구센터, R11-2001-091-00000-0).

#### 참고문헌

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes" Imperial College, London (1998). Dresselhaus, Phys. Rev.

- Lett. **86**, 1118 (2001).
- [2] D. Ferrer, T. Tanii, I. Matsuy, G. Zhong, S. Okamoto, and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 033116 (2006).
- [3] Seung Youb Lee, Dong Heon Ryu, Jun Yong Hong, Min Hyeng Yeom, Ji Hoon Yang, Won Chel Choi, Myeng Hoi Kwon, and Chong-Yun Park, *J. Korean. Vac. Soc.*, **16**, 291 (2007).
- [4] Ali Javey, Jing Guom Qian Wang, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai, *Nature*, **424**, 654 (2003).
- [5] Qing Cao, Ming-Gang Xia, Moonsub Shim, and A. Rogers, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2355 (2006).
- [6] Ji Ung Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073101 (2005).
- [7] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
- [8] J. S. Sakamoto and B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A26 (2002).
- [9] H. M. Christen, A. A. Puzosky, H. Cui, K. Belay, P. H. Fleming, D. B. Geohegan, and D. H. Lowndes, *Nano Lett.*, **4**, 1939 (2004).
- [10] Gyula Eres, A. A. Puzosky, D. B. Geohegan, and H. Cui, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1759 (2004).
- [11] Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, and Sumio Iijima, *Science*, **306**, 1362 (2004).
- [12] Don N. Futaba, Kenji Hata, Takeo Yamada, Kohei Mizuno, Motoo Yumura, and Sumio Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 056104 (2005).
- [13] Byung Hee Hong, Ju Young Lee, Tobias Beetz, Yimei Zhu, Philip Kim, and Kwang S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15336 (2005).
- [14] Guangyu Zhang, David Mann, Li Zhang, Ali Javey, Yiming Li, Erhan Yenilmez, Qian Wang, James P. McVittie, Yoshio Nishi, James Gibbons, and Hongjie Dai, *Proc. Natl Acad. Sci.*, **102**, 16141 (2005).
- [15] Anastasios John Hart and Alexander H. Slocum, *J. Phys. Chem. B.*, **110** 8250 (2006).
- [16] YeoHeung Yun, Vesselin Shanov, Yi Tu, Srinivas Subramaniam, and Mark J. Schulz, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 23920 (2006).
- [17] Guofang Zhong, Takayuki Iwasaki, John Robertson, and Hiroshi Kawarada, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 1907 (2007).
- [18] Teresa de los Arcos, Michael Gunnar Garnier, Jin Won Seo, Peter Oelhafen, Verena Thommen, and Daniel Mathys, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 7728 (2004).
- [19] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118 (2001).
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 17887 (2007).
- [21] W. Song, W. C. Choi, C. Jeon, D. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. S. Shin, and C.-Y. Park, *J. Korean. Vac. Soc.*, **16**, 377 (2007).
- [22] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Letts.*, **4**, 8 (1964).
- [23] YeoHeung Yun, Vesselin Shanov, Yi Tu, and Srinivas Subramaniam, and Mark J. Schulz, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 23920 (2006).

## Millimeter-Scale Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Oxygen-Assisted Microwave Plasma CVD

Y. S. Kim, W. S. Song, S. Y. Lee, W. C. Choi, and C. Y. Park\*

*BK21 Physics Research Division and Center for Nanotubes and Nanostructured Composites (CNNC), SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received April 21, 2009, Revised May 20, 2009, Accepted May 20, 2009)

Millimeter-scale aligned arrays of thin-multiwalled carbon nanotube (t-MWCNT) on layered Si substrates have been synthesized by oxygen-assisted microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). We have succeeded in growth of vertically aligned MWCNTs up to 2.7 mm in height for 150 min. The effect of O<sub>2</sub> and water vapour on growth rate was systematically investigated. In the case of O<sub>2</sub> gas, the growth rate was ~22  $\mu\text{m}/\text{min}$ , which is outstanding growth rate comparing with those of conventional thermal CVD (TCVD). Scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy were used to analyze the CNT morphology, composition and growth mechanism. The role of O<sub>2</sub> gas during the CNT growth was discussed on.

Keywords : Carbon nanotubes, Microwave plasma chemical vapor deposition

\* [E-mail] cypark@skku.edu