

## 촉매 금속을 이용한 열화학 기상 증착법에서 탄소 나노튜브의 수직배향 합성에 대한 암모니아의 역할

홍상영 · 조유석 · 최규석 · 김도진 · 김효진  
충남대학교 재료공학과

### Effect of Ammonia on Alignment of Carbon Nanotubes in Thermal Chemical Vapor Deposition

Sangyoung Hong, Yusuk Cho, Gyuseok Choi, Dojin Kim and Hyojin Kim  
Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

(2001년 4월 11일 받음, 2001년 7월 30일 최종수정본 받음)

**초 록** 열화학 기상 증착법을 이용하여 암모니아 처리에 따른 촉매 금속의 표면형태와 탄소 나노튜브의 성장을 조사하였다. 암모니아 처리의 열화학 과정의 조절에 의해 고르게 분산된 수직 성장된 탄소 나노튜브를 얻었다. 탄소 나노튜브 합성시 암모니아 처리는 수직성장 및 고밀도 성장에 중요한 과정으로 그 역할에 대해 알아보았다. 고밀도의 수직 배향된 탄소 나노튜브의 구조와 형태는 주사전자 현미경과 투과전자 현미경, 라만을 이용하여 관찰하였다.

**Abstract** Effects of ammonia treatment on the morphologies of the catalytic metal films and carbon nanotubes subsequently synthesized via a thermal chemical vapor deposition method were investigated. An optimally controlled thermo-chemical process of ammonia treatment gave rise to a morphology of a dense distribution of vertically aligned carbon nanotubes.  $\text{NH}_3$  treatment is a crucial key process to obtain vertically aligned carbon nanotubes. However, it was realized by a simple  $\text{NH}_3$  treatment during synthesis at temperatures of 800-900°C without any extra process. The structure and morphology of carbon nanotubes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy.

**Key words** : carbon nanotube, ammonia pretreatment, growth time, thermal CVD

### 1. 서 론

탄소 나노튜브는 1991년 Iijima<sup>1)</sup>에 의해 처음으로 발견된 이후에 물성의 특이성 때문에 전세계적으로 많이 연구되고 있다. 연구 발표들에 의하면 탄소 나노튜브는 높은 기계적 강도, 나노 사이즈의 직경 크기와 큰 aspect ratio<sup>1)</sup>, 뛰어난 전기전도도<sup>2)</sup>, 열적 화학적 안정성<sup>3)</sup> 등의 특유의 성질을 가지고 있으며, 이로 인해 앞으로 많은 곳에 응용될 수 있는 가능성을 보이고 있다. 실례로서 차세대 디스플레이로 부각되고 있는 FED(Field Emission Display)에서의 emitter tip으로 활용하기 위한 연구<sup>4)</sup>가 활발하며, 그밖에도 2차 전지 전극 및 연료전지에 응용<sup>5)</sup>, 나노 스케일의 wire나 tip으로의 응용<sup>6)</sup>, 초미세 반도체 소자로의 응용<sup>7)</sup> 등 여러 방면으로의 활용을 위한 연구가 수행되고 있다.

탄소 나노튜브를 합성하기 위한 방법으로는 전기 방전법(arc discharge)<sup>8)</sup>, 레이저 증착법(laser ablation)<sup>9)</sup>, 플라즈마 화학 기상 증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition)<sup>10,11)</sup>, 열화학 기상 증착법(thermal chemical vapor deposition)<sup>12-14)</sup> 등이 있다. 탄소 나노튜브의 FED 응용을 위해서는 대면적에서의 균일한 합성과 수직 방향으로의 정렬이 필수적으로 요구되어진다. 전기방

전법이나 레이저 증착법 등의 탄소 나노튜브의 합성법은 기판에서의 성장이 불가능하며, 또한 성장 이후에 정제과정을 거쳐야 하는 데에 비하여 열화학 기상 증착법을 이용한 방법의 경우 기판에서의 수직성장 및 대면적에서의 성장이 가능하다. 또한 고순도의 탄소 나노튜브 합성시의 높은 수율 등이 전체 방출 소자를 위한 성장에 대해 이점으로 부각된다. 하지만 아직까지 열화학 기상 증착법에서의 탄소 나노튜브 성장의 원리와 특히 수직 정렬에 대한 원인은 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

일반적으로 수직 배향된 탄소 나노튜브를 얻기 위해서는 촉매 금속의 입자화<sup>15,16)</sup>가 중요한 것으로 알려지고 있는데, 이를 위한 방법으로  $\text{NH}_3$ 를 이용한 촉매 금속의 전처리<sup>10,12)</sup>나 다공성의 기판<sup>13,14,17)</sup>이 이용되고 있다.  $\text{NH}_3$ 을 이용한 공정의 경우 전처리에 의한 촉매 금속의 에칭효과<sup>10,12)</sup>와 반응 중에 기여하게 되는 촉매효과<sup>12)</sup> 등의 논의가 이루어지고 있으나, 명확한 연구가 이루어지지 않은 상태이다. 그러나 전술한 논의에서 공통적으로 언급하는 부분은 탄소 나노튜브의 수직성장에 있어  $\text{NH}_3$ 의 역할이 필수적으로 요구된다는 점이다. 본 연구에서는 열화학 기상 증착법을 이용한 수직 배향된 탄소 나노튜브의 합성에 필요한 것으로 여겨지고 있는  $\text{NH}_3$ 의 역할에 대해서 알아보았다. 성장된 탄소 나노

튜브는 주사전자 현미경을 이용하여 그 밀집성과 수직 배향성을 살펴보고, 투과전자현미경을 이용하여 내부 구조 및  $\text{NH}_3$ 의 기여에 따라 달라지는 결정화 정도를 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

탄소 나노튜브 성장을 위한 기판으로는 Si(100)을 사용하였다. 촉매 금속을 증착하기 전에 TCE, 아세톤, 알코올에 순차적으로 각각 5분씩 ultrasonic을 이용하여 세척하고 증착 챔버내로 장입하였다. 촉매 금속은 Ni과 Fe를 사용하였으며, DC magnetron sputter 방법을 이용하여 증착하였다. 증착을 위한 챔버내의 초기 압력은  $4.0 \times 10^{-6}$  Torr 이며, 플라즈마 가스로는 Ar을 사용하였다. 증착시 플라즈마 전력은 16W (800V, 0.02A)를 유지하였다. 탄소 나노튜브의 합성시 요구되는 촉매 금속의 두께는 대략 100nm 이하로 본 실험에서는 15~50nm 범위 내의 두께를 갖는 Ni과 Fe를 사용하였으며, 이러한 얇은 두께의 촉매 금속은 주사전자 현미경이나 기타 물리적 측정방법으로는 정확한 분석이 가능하지 않아 시간에 비례한 증착률을 계산하여 확인하였다. Ni과 Fe는 각각 15nm/h과 25nm/h의 증착률 값을 나타내었다. Ni의 경우 15nm와 30nm의 두께를 그리고 Fe의 경우 25nm, 50nm의 두께를 갖는 촉매 금속을 사용하였다.

촉매 금속이 증착된 Si 기판을 직경 3인치의 석영관 furnace에 넣고, 로터리 펌프를 이용하여 압력을 수 torr로 유지한 후  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 올려준다. 이때 촉매 금속의 산화를 막아주기 위해 성장온도 직전까지  $\text{H}_2$  1000sccm(40Torr)을 계속해서 흘려준다. Fig. 1은 온도 및 가스제어 실험과정에 대한 대략적인 그림으로 성장온도인  $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 까지 수소 분위기에서 온도가 올라가게 되며 (a), 이후 성장온도에서는 수소 1기압을 만들어준다 (b). 수소 1기압 상태에서는 가스의 배출이 외부로 배기 되도록 시스템을 설치하였다. 이러한 대기압에서의 반응은 보다 균일한 소오스 가스의 투입이 가능하여, 탄소 나노튜브의 합성시 균일한 증착이 용이한 것으로 판단된다. 수소 1기압 상태에서 수소의 공급이 중단되고  $\text{NH}_3$  가스가 60sccm의 양으로 1분간 전처리 과정 (c)을 거치게 된다. 이후 탄소 나노튜브의 원료로 사용되는  $\text{C}_2\text{H}_2$  가스 30sccm을 20분동안 흘려준다 (d). 합성이 끝나면 다시 로터리 펌프를 이용하여 남아있는 잔류 가스를 뽑아주면서 온도를 내려준다 (e). 이러한 기본적인 탄소 나노튜브 합성실험 과정을 바탕으로  $\text{NH}_3$  가스의 역할을 알아보기 위해 i)  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따른 변화 관찰실험, ii)  $\text{NH}_3$  전처리 시간변화 실험, iii)  $\text{NH}_3$ 와  $\text{C}_2\text{H}_2$  혼합가스를 이용한 실험, iv) 탄소 나노튜브의 합성시간 변화 실험 등을 통하여 반응 챔버 내에 존재하는  $\text{NH}_3$ 의 탄소 나노튜브의 합성중 역할과 전처리 과정에서의 역할에 대한 연구를 수행하였다.

Ni과 Fe의 표면형태 및 합성된 탄소 나노튜브의 외형 관찰은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope; HITACHI S-4700)과 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy; PHILIPS CM20T)

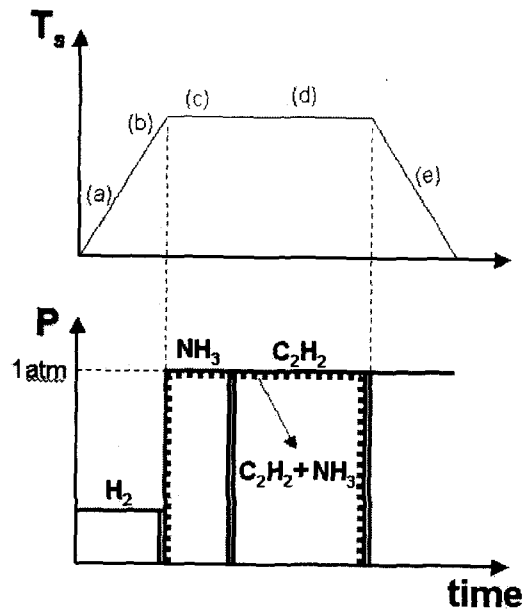


Fig. 1. Schematic diagram of carbon nanotube synthesizing process

를 사용하였으며, 탄소 나노튜브의 구성원소 및 불순물의 존재 여부를 알아보기 위해 Raman spectroscopy 측정도 병행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{NH}_3$ 유무에 따른 변화 관찰 실험

현재까지의 발표에 의하면 촉매 금속의 표면형태에 따라서 탄소 나노튜브의 합성 경향이 결정된다고 알려져 있으며, 촉매 금속의 표면형태는  $\text{NH}_3$  전처리 과정에 의해 만들어진다고 주장되고 있다.<sup>10,12)</sup> 즉, 소오스 가스인  $\text{C}_2\text{H}_2$ 의 투입 이전에  $\text{NH}_3$  가스로 인한 촉매 금속 표면의 전처리에 의해 나노 사이즈의 입자화된 촉매 금속이 만들어진다고 보는 것이다. 물론 이때  $\text{NH}_3$  가스의 처리를 하는 시점에서 온도에 의한 촉매 금속층의 응집 또한 예상 할 수 있으며, 결국 온도와  $\text{NH}_3$  가스의 영향에 의한 입자화로 이해될 수 있다.

따라서 본 실험에서 먼저  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따른 합성 경향 차이를 알아보기 위해서 각각에 대한 촉매 금속의 표면 형태를 SEM을 이용하여 측정하였다. Fig. 2(a)는  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\text{NH}_3$  없이 1분간 열처리만을 한 Ni의 표면사진이고, 2(b)는 같은 온도에서  $\text{NH}_3$ 를 1분간 흘려준 Ni의 표면사진이다. 그림에서 보면  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따라 확연한 표면 변화를 관찰할 수 없었으며, 두 경우 모두 공통적으로 미세한 크기로 입자화된 촉매 금속을 관찰할 수 있다. 이로부터 금속막의 입자화에 대해서  $\text{NH}_3$  전처리 과정을 통한 촉매 금속의 에칭에 의해 촉매 금속의 입자화가 이루어지는 것이 아니라 온도에 의한 입자화로 판단할 수 있다.

이렇게 만들어진 촉매 금속을 사용하여 동일 조건에서 탄소 나노튜브의 합성 실험을 수행하였는데  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따라 탄소 나노튜브의 합성경향은 상당히 다른 경향을 나타내었다. Fig. 3(a)는  $\text{NH}_3$  전처리 없이  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\text{C}_2\text{H}_2$ 만을 흘려주고 탄소 나노튜브를 합성한 사진이고, 3(b)

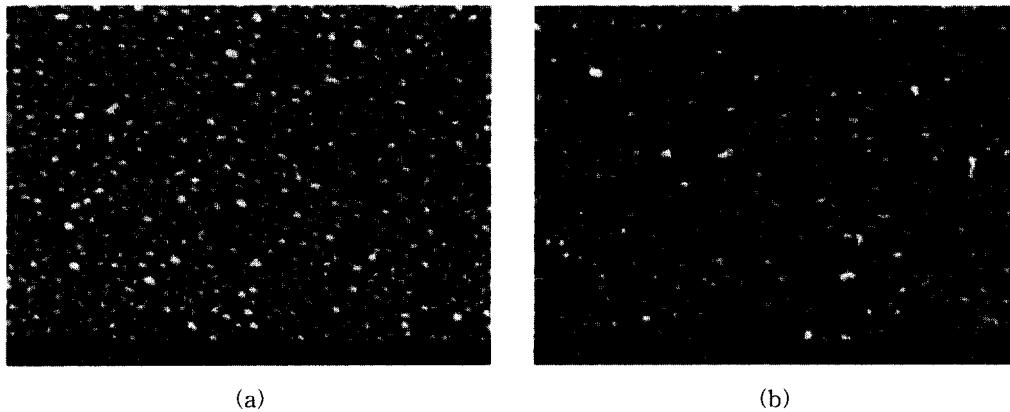


Fig. 2. Surface morphology of sputter-deposited 30 nm thick Ni films. Heat-treated at 800°C (a) without NH<sub>3</sub> and (b) with NH<sub>3</sub>.

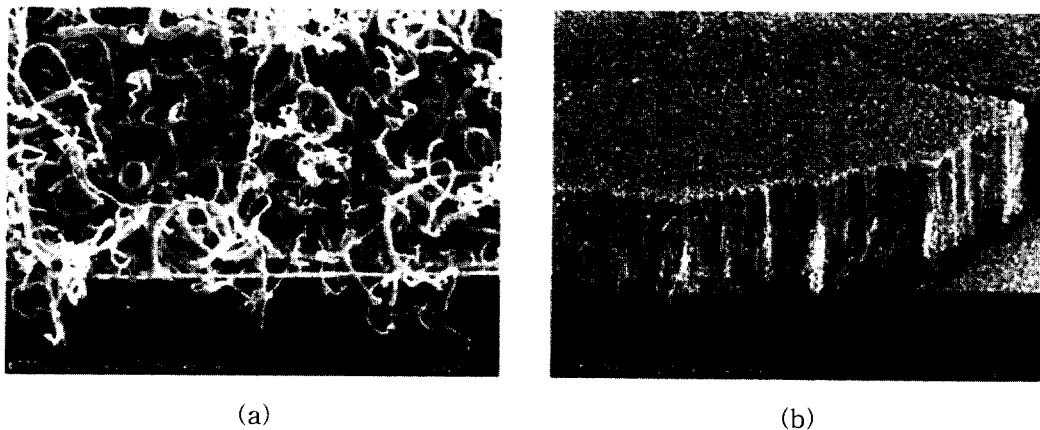


Fig. 3. Surface morphology of the CNTs synthesized on 20 nm thick Ni films. Synthesis at 800°C (a) without NH<sub>3</sub> pretreatment and (b) with NH<sub>3</sub> pretreatment for 1 min

는 같은 조건에서 NH<sub>3</sub> 전처리 과정을 거친 후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 흘려 탄소 나노튜브를 합성한 사진이다. 두 경우 모두 NH<sub>3</sub> 처리의 유무를 제외하고 동일 조건에서 실험이 수행되었다. 사진에서도 볼 수 있듯이 NH<sub>3</sub> 전처리 과정이 없는 경우에는 수직 배향이 되지 못하고 구불구불한 형상을 나타내었으며, 탄소 나노튜브의 밀도에서도 성긴 양상을 나타내었다. 한편 같은 조건에서 NH<sub>3</sub> 전처리를 한 경우에는 수직 배향성이 우수한 고밀도의 탄소 나노튜브가 합성된 것을 볼 수 있다. 이로부터 투입해준 NH<sub>3</sub>가 분명히 탄소 나노튜브의 고밀도 수직 성장에 결정적인 영향을 미치는 요소임을 확실하게 알 수 있다. 그러나 그 영향에 대한 가능성 중 촉매 금속의 표면에 대한 에칭 효과가 아닌 다른 영향을 주는 것으로 미루어 생각할 수 있다. 이러한 NH<sub>3</sub>의 역할에 대해 조사하기 위해 몇가지 실험을 더 수행하였다.

### 3.2 NH<sub>3</sub> 전처리 시간 변화 실험

앞에서 NH<sub>3</sub> 처리의 유무에 따른 촉매 금속의 표면 형상에 대한 실험을 수행하였으나 처리 시간이 짧아 차이를 구분하기 어려울 수 있다. 그래서 NH<sub>3</sub> 처리 시간을 변화시키며 촉매 금속의 표면 형상에 차이를 관찰하여 보았다. 이때 투입된 NH<sub>3</sub>의 양은 기존의 실험과 동일한 60sccm을 투입하였고, 반응온도도 동일한 조건에서 실험을 수행하였다.

앞에서 알아본 NH<sub>3</sub> 전처리가 에칭 작용에 의해 촉매 금속 입자의 크기를 결정한다고 것이 잘못되었다는 것을 좀 더 명확하게 알 수 있었는데, 만약 NH<sub>3</sub> 전처리가 에칭 작용을 한다면 NH<sub>3</sub> 전처리 시간을 더 길게 했을 때 입자 크기가 작아지고 작은 입자는 제거되므로 상대적으로 성긴 입자분포를 보일 것이다. 그러나 NH<sub>3</sub> 전처리과정을 20, 40, 60분 수행한 뒤 표면형상을 관찰한 결과 큰 변화를 보이지 않았다. 또 NH<sub>3</sub>의 촉매 금속에 대한 표면 에칭이라는 측면<sup>10,12)</sup>에서 생각해볼 때 과도한 시간의 암모니아 전처리 과정은 결국 가는 튜브가 성장되어야 하지만 NH<sub>3</sub> 전처리 과정을 60분까지 늘려서 실험한 결과에서도 직경이 50nm 정도의 탄소 나노튜브가 성장되었으며, 1분간 NH<sub>3</sub> 전처리를 수행한 실험결과와 유사한 결과를 나타냈다.

### 3.3 NH<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 혼합가스를 이용한 실험

앞 실험의 결과로 NH<sub>3</sub> 전처리의 역할이 에칭에 의한 촉매 금속의 표면형태와 입도를 결정해 주는 것이 아니라 다른 영향일 수 있다고 추측할 수 있다. 즉, NH<sub>3</sub>의 역할이 초기 촉매 금속의 표면 에칭이 아니라면 소오스 가스의 투입 이전에 수행하는 NH<sub>3</sub> 전처리 과정이 실제 탄소 나노튜브의 고밀도 수직 성장에 크게 기여하는 것은 아닐 수 있다는 예상할 수 있다. 이와 관련하여 NH<sub>3</sub> 전처리를 소오스 가

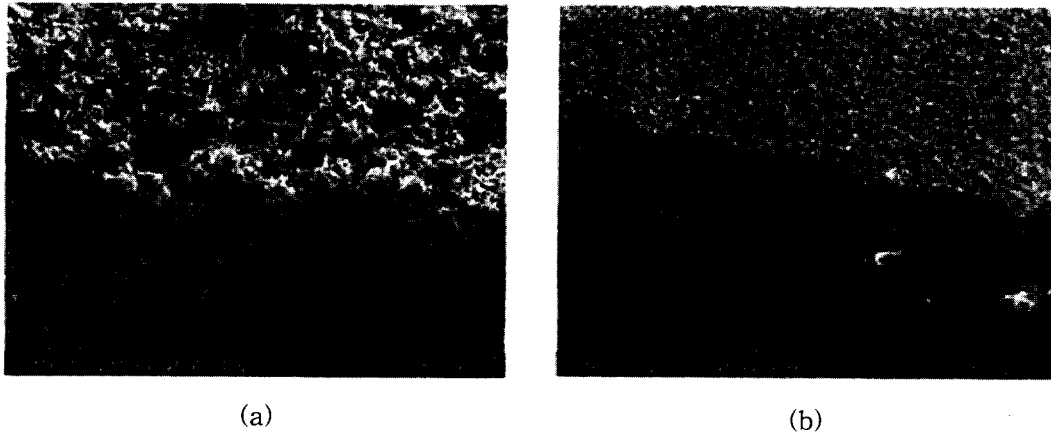


Fig. 4. Surface morphology of the CNTs synthesized on 30nm thick Ni films. Synthesis at 800°C with (a)  $C_2H_2:NH_3 = 30:30$  sccm and (b)  $C_2H_2:NH_3 = 45:15$  mixture flow.

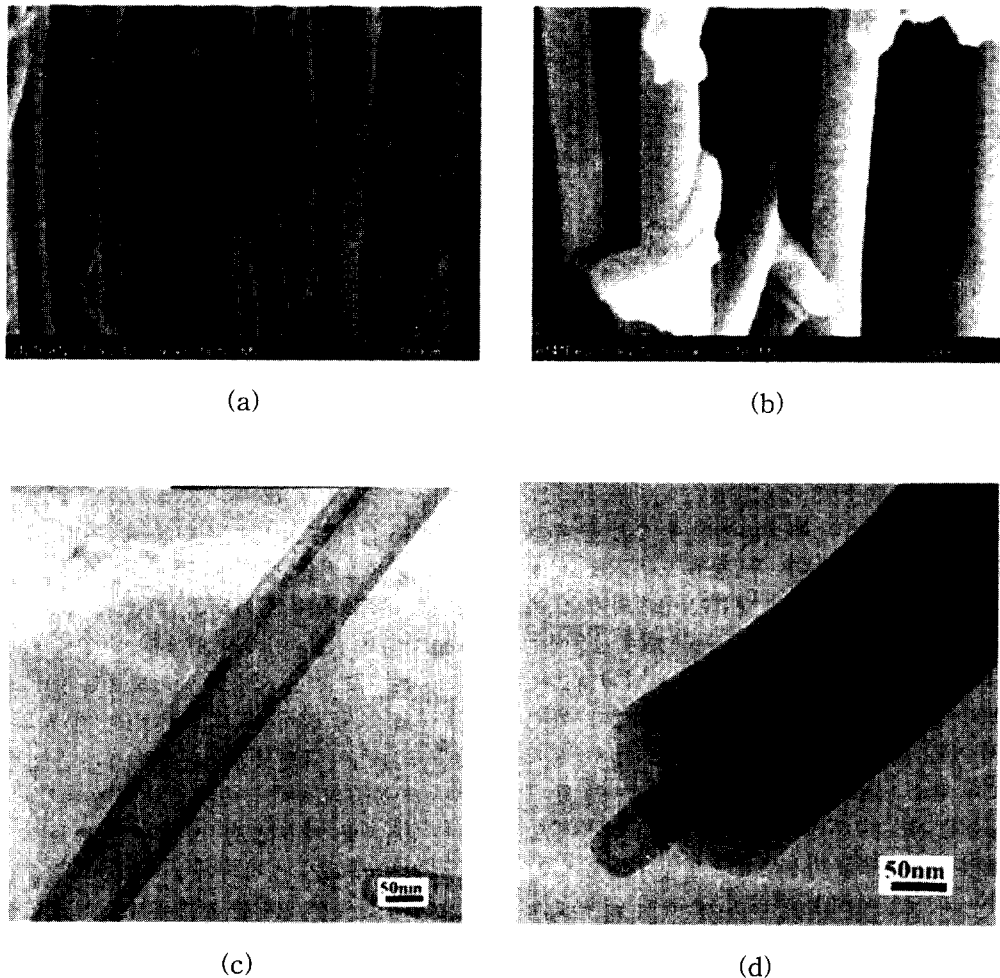


Fig. 5. Surface morphology of the CNTs synthesized on 50 nm thick Fe film at 900 °C with  $NH_3$  pretreatment for 1 min for the synthesis time of (a) 20 min and (b) 60 min, and the TEM images of the CNTs in (c) Fig. 5a and (d) Fig. 5b.

스인  $C_2H_2$ 가 투입되는 시점에서 동시에  $NH_3$ 를 함께 흘려 보았다. 앞에서 언급했던 기본 조건에서  $NH_3$  전처리 없이 총유량을 고정하고  $NH_3$ 와  $C_2H_2$ 의 비율 달리한 혼합가스를 흘려주며 합성된 탄소 나노튜브의 양상을 관찰해 보았다. 총유량을 60sccm으로 고정하고  $NH_3$ 와  $C_2H_2$ 의 비율을 0:

60, 5:55, 15:45, 30:30, 45:15, 55:5, 60:0으로 조절하며 실험하였다. Fig. 4(a)와 4(b)는 각각  $NH_3$ 와  $C_2H_2$ 의 비율이 30:30과 45:15인 실험결과 SEM 사진이다. Fig. 4(a)의 경우 기존의  $NH_3$  전처리를 거치지 않은 실험 결과(Fig. 3(a))와 비교하여 유사한 고밀도의 수직 성장이

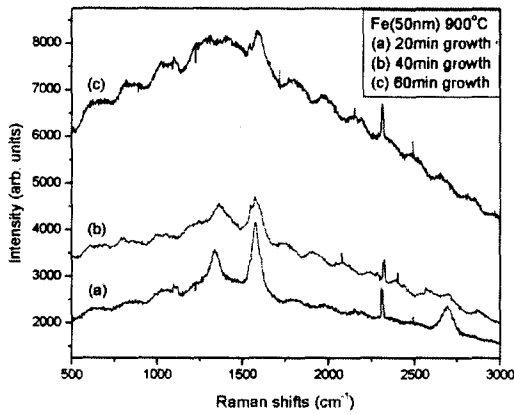


Fig. 6. Raman spectra of CNTs grown with various growth times.

가능하였다. 이러한 사실은 결국 고밀도의 수직배향된 탄소 나노튜브를 얻기 위해서는 NH<sub>3</sub>의 투입이 필수적이지만 그 역할은 전처리 과정을 통한 촉매 금속의 표면 에칭으로 촉매 금속의 입자화를 이루게 하는 것이 아님을 알 수 있다. 한편, Fig. 4 (b)의 경우와 같이 NH<sub>3</sub>가 상대적으로 적은 혼합가스의 경우 수직성장 경향이 퇴화되는 것을 관찰할 수 있었다.

### 3.4 수직성장제로의 NH<sub>3</sub> 역할 확인 실험

이로써 NH<sub>3</sub>의 수직 배향된 탄소 나노튜브에 대한 영향은 나노튜브가 합성되는 동안 NH<sub>3</sub>가 역할을 하는 것임을 알 수 있다. NH<sub>3</sub> 전처리에 의해서도 나노튜브의 수직성장이 가능했던 것은 NH<sub>3</sub> 전처리 직후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로의 가스 교환과정에서 furnace 내에 남아있던 NH<sub>3</sub>가 수직성장제로의 역할을 한 것이라고 예상할 수 있다.

이를 확인하기 위한 실험으로 NH<sub>3</sub> 전처리 후 펌프를 이용하여 NH<sub>3</sub>를 모두 뽑아주고, 다시 H<sub>2</sub>로 1기압을 채워준 후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 이전과 똑같은 조건으로 흘려주며 실험을 수행하였다. 그 결과 NH<sub>3</sub> 전처리 과정이 없는 경우, 또는 H<sub>2</sub>를 분위기로 사용하였을 때의 경우와 같은 구불구불한 나노튜브가 성장되었다. H<sub>2</sub> 분위기 성장의 경우 넓은 면적에서 Ni 입자가 비정질 탄소로 덮여 튜브의 성장을 억제시킬 뿐만 아니라, 이 때문에 생기게 성장한 튜브는 서로 기대며 성장할 수 없게되어 수직 성장하지 못하는 것이 관찰되었으므로, 이 실험의 결과로 NH<sub>3</sub>가 촉매 금속의 표면변화에 영향을 주는 것이 아니라 나노튜브 합성 동안 수직성장제로의 역할을 해준다는 것이 더욱 명확해 졌다.

이제 수직성장제로의 역할에 대해서 구체적으로 알아보기 위한 몇가지 실험을 더 해보았다. 이전과 같이 1분간 NH<sub>3</sub> 전처리를 한 후에 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 흘려주는 시간을 변화시키며 나노튜브의 합성 경향을 관찰해 보았는데, 시간이 길어짐에 따라 튜브 직경이 굵어지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 높은 온도에서 두드러졌으며 900°C에서 1분간 NH<sub>3</sub> 전처리 후 20분과 60분 동안 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 흘려 합성한 사진들 각각 Fig. 5 (a)와 (b)에 나타내었다. 60분동안 합성한 나노튜브의 사진을 보면 20분에 비해서 현저하게 굵어

진 것을 볼 수 있다. 이렇게 성장한 나노튜브를 HRTEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 5 (c)와 (d)에 각각 나타내었다. (c)의 경우는 다중벽의 결정화된 탄소 나노튜브가 성장된 것을 볼 수 있는데 반하여, (d)의 경우는 중앙부에 결정화된 탄소 나노튜브층이 존재하는 동시에 그 표면에는 새로운 층이 두껍게 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 안쪽의 결정화된 부분, 즉 결정질 나노튜브의 벽 두께는 20분 성장한 나노튜브의 경우와 비슷한 두께를 나타내었다.

바깥쪽의 두꺼운 층은 Raman 측정에 의해 비정질 탄소 층이라는 것을 알 수 있었다. Fig. 6은 NH<sub>3</sub> 전처리 1분에 20분, 40분, 60분의 각각 다른 성장시간을 합성한 나노튜브의 Raman 측정값을 나타낸 그래프이다. 다중벽 구조의 결정화된 탄소 나노튜브는 1574cm<sup>-1</sup>에 G라인값을 가지고 있으며, 다중벽 나노튜브의 바깥쪽 흑연막의 결합으로부터 1339cm<sup>-1</sup>에 D라인을 갖는다. Raman 측정값을 보면 나노튜브 합성시간이 길어질수록 G라인 peak이 넓고 무더지며, 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. TEM 및 Raman 측정결과 합성시간의 증가에 따라 나노튜브가 두꺼워지는 것은 비정질 탄소의 증착에 의한 것임을 알 수 있다. 한편, NH<sub>3</sub> 전처리 없이 NH<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 혼합가스를 이용하여 60분 동안 합성시켰을 경우에는 비정질의 탄소가 증착되지 않았다. 이로부터 탄소 나노튜브 합성시의 NH<sub>3</sub> 역할이 탄소 나노튜브의 합성시 동시에 furnace 내에서 형성되는 비정질 탄소의 흡착을 막아주는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

NH<sub>3</sub> 전처리 및 혼합가스를 이용한 실험을 통하여 NH<sub>3</sub> 가스의 역할은 소오스 가스인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가 가해진 열에 의해 입자화 되어 있는 촉매 금속의 표면에 흡착되는 과정에서 발생하는 비정질 탄소의 흡착을 막아주는 역할을 하는 것으로 결론지어진다. 즉, NH<sub>3</sub> 가스가 투입되지 않은 H<sub>2</sub> 분위기 실험에서는 반응초기에 비정질 탄소가 촉매 금속의 표면에 흡착됨으로서 결정화된 탄소 나노튜브의 성장을 억제하게 되고, 따라서 고밀도의 성장을 저해하게 된다. 한편 NH<sub>3</sub> 전처리 및 혼합가스 실험에서의 NH<sub>3</sub>은 공통적으로 반응초기에 이러한 비정질 탄소의 흡착이 일어나는 것을 억제함으로써 Ni 입자가 모두 촉매역할을 수행할 수 있게 되고, 고밀도의 수직 배향된 탄소 나노튜브의 성장이 가능하게 되는 것이다. 즉, NH<sub>3</sub> 가스가 전처리 과정에서 투입된 경우나 혼합가스로 흘려준 경우 모두 상대적으로 짧은 합성시간의 경우 비정질 탄소의 흡착을 막는 역할을 하는 것으로 생각된다. 한편 NH<sub>3</sub> 전처리 후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로 나노튜브 합성시, 석영관에 남아있던 NH<sub>3</sub>가 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스에 의해 밀려서 나가게 되고 석영관 분위기가 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로 바뀌게 된다. 이렇게 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로 완전히 바뀌기까지는 약간의 시간이 필요하며 앞의 실험에서는 성장시간이 길어지면서 NH<sub>3</sub> 잔류시간까지는 결정질 탄소 나노튜브가 합성되고, 그 시간 이후에는 NH<sub>3</sub>의 역할이 없어서 Ni 입자 표면은 비정질 탄소로 덮히고 Ni의 촉매작용이 정지됨에 따라 furnace 내에서 형성되는 비정질의 탄소가 나노튜브의 바깥쪽 벽에 흡착된다. 혼합가스의 경우에는 NH<sub>3</sub>가 계속해서 존재하여 비정질의 탄소가 Ni 입자 표면에 흡착되는 것을 막아줘서 나노튜브는 계속 성장

할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험은 탄소 나노튜브 합성시  $NH_3$ 의 역할에 대해 연구하기 위한 것이었다. 먼저 탄소 나노튜브의 수직정렬에 있어  $NH_3$ 는 중요한 역할을 하며, 그 역할에 있어서는 전처리 과정을 통한 촉매 금속 표면의 에칭 효과가 아님을 밝혔다.  $NH_3$ 는 탄소 나노튜브의 합성 반응시 소오스 가스로부터 분해되어 발생하는 비정질 탄소가 촉매 금속 표면에 흡착되는 것을 막아주게 된다. 따라서  $NH_3$  가스의 투입으로 결정화된 고밀도의 탄소 나노튜브를 합성할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 정보통신부 및 전자통신연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. Jeroen W.G. Wilder, Liesbeth C. Venema, Andrew G. Rinzier, Richard E. Smalley, Cees Dekker, Nature (London) **391** (6662), 59 (1998).
3. S. Iijima and T. Lchihashi, Nature **363** (6430), 603 (1993).
4. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, Nature **391** (6668), 667 (1998).
5. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekedahl, C.H. Kang, D.S. Bethune, and M.J. Heben, Nature (London) **386**, 377 (1997).
6. J. Lefebvre, M. Radosavljevi, and A. T. Johnson, Appl. Phys. Lett. **76**, 3828 (2000).
7. P.G. Collins, A. Zetli, H. Bando, A. Thess, and R.E. Smalley, Science **278**, 100 (1997).
8. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fisher, Nature (London) **388**, 756 (1997).
9. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzier, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, J. E. Fisher, and R.E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).
10. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P.N. Provencio, Science **282**, 1105 (1998).
11. Chris Bower, Wei Zhu, Sungho Jin, and Otto Zhou, Appl. Phys. Lett. **77**, 830 (2000).
12. C.J. Lee, D.W. Kim, T.J. Lee, Y.C. Choi, Y.S. Park, Y.H. Lee, W.B. Choi, N.S. Lee, G.S. Park, and J.M. Kim, Chem. Phys. Lett. **312**, 461 (1999).
13. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, Science **283**, 512 (1999).
14. W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, and G. Wang, Science **274**, 1701 (1996).
15. M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, and E. Ota, Appl. Phys. Lett. **67**, 2477 (1995).
16. X.H. Chen, S.Q. Feng, Y. Ding, J.C. Peng, and Z.Z. Chen, Thin Solid Films **339**, 6 (1999).
17. S.H. Tsai, C.W. Chao, C.L. Lee, and H.C. Shih, Appl. Phys. Lett. **74**, 3462 (1999).