

촉매 화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 및 특성 연구

윤형석 · 류호진 · 조태환* · 장호정** · 김정식*** · 이내성**** · Fumio Saito*****

한국화학연구원 화학소재연구부
단국대학교 공업화학과*, 전자공학과**
서울시립대학교 재료공학과***, 삼성종합기술원****
동북대학교(일본) 소재공학연구소*****

Study on the Preparation and Characteristics of Carbon Nanotubes Using Catalytic CVD

Hyoung Seuk Youn, Hojin Ryu, Tae-hwan Cho*, Ho Jung Chang**, Jung-Sik Kim***,
Nae Sung Lee**** and Fumio Saito*****

Advanced Materials Division Korea Research Institute of Chemical Technology,
*Dept. of Industrial Chemistry Dankook University,
**Dept. of Electronics Engineering Dankook University,
***Dept. of Materials Science and Engineering The University of Seoul
****Samsung Advanced Institute of Technology
*****Institute for Advanced Materials Processing Tohoku University, Japan

초 록: 본 연구에서 RF 플라즈마를 이용한 촉매 화학기상증착법에 의하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브는 Ni이 증착된 강화 유리 기판위에 600°C 이하의 공정 온도에서 성장되었으며, 성장 시 성장 온도와 에칭 시간 그리고 Ni 층의 두께에 따라 탄소나노튜브 성장 특성이 다양하게 나타났다. Ni 이 증착된 강화 유리기판위에 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 에칭 가스로는 H₂와 NH₃ 가스를 사용하였고, 탄소 원료로 C₂H₂ 가스를 사용하였다. 수직 배향된 탄소나노튜브의 직경과 길이는 약 150 nm와 3 μm 정도의 크기로 성장되었다. 촉매 화학기상증착법을 이용하여 성장된 탄소나노튜브는 FED의 에미터로 사용이 기대된다.

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were grown on Ni-coated glass substrates by catalytic chemical vapor deposition (CVD) using RF plasma under 600°C. Various types of CNTs were obtained by different growth temperature, etching period and thickness of Ni catalyst. NH₃ or H₂ gas was used as a etching gas, then C₂H₂ gas was flowed as carbon source. Vertically aligned CNTs with diameter of 150 nm and length of 3 μm were observed by SEM. CNTs synthesized by catalytic CVD using RF plasma should be expected to FED emitter.

1. 서 론

탄소나노튜브는 S. Iijima 박사가 아크 방전법을 사용하여 음극선상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 처음으로 발견되었다.¹⁾ 그 후, 아크 방전법, 레이저 승화법, 탄화수소의 열분해 그리고 플라즈마를 이용한 화학기상 증착법 등의 다양한 방법을 사

용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 1996년에 Smalley 는 레이저 증착법으로 직경이 균일한 단층나노튜브 (SWNT: Single walled carbon nanotube)를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 이때 성장된 SWNT는 다발형태로 존재하여 이를 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 명명하였다.²⁾

탄소나노튜브는 그 독특한 특성 때문에 응용분야에

대해 많은 연구가 진행되고 있으며, 주된 응용 분야로는 field 에미터, 반도체 디바이스, 수소 저장재료, 2차 전지등의 다양한 응용 분야에 대해 활발한 연구가 진행 중이며, 특히 낮은 전압하에서도 높은 전류를 방출하는 특성 때문에 FEA (field emitter array) 소자로 많은 관심을 끌고 있다.³⁻⁸⁾ 실제로 이를 이용하여 삼성 종합기술원에서는 나노튜브를 이용한 4.5 인치 FED(Field Emission Display) 패널을 SID '99에서 발표하였고, 그 후 9 인치 FED의 제작에 성공하였다.⁴⁾ 그러나, 탄소나노튜브를 FED의 에미터로 사용하기 위해서는 많은 문제점을 해결해야 하는데, 그 중에서도 탄소나노튜브의 길이와 직경의 조절 그리고 기판 위에 수직 배향하는 것 등의 문제점을 개선해야 할 필요가 있다. 최근에는 다양한 기판위에 탄소나노튜브를 수직으로 배향하기 위하여 화학기상증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 많이 사용하고 있다.⁹⁻¹²⁾ 1998년에 Ren 교수는 PE-HF-CVD (plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition)를 이용하여 666°C 이하의 온도에서 유리기판 위에 수직 배향된 탄소나노튜브를 제작하는데 성공하였다.¹²⁾ 이것은 800~900°C의 성장 온도를 요구하는 열 화학기상증착법과 비교하여 매우 낮은 온도에서 수직 성장을 시킨 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 플라즈마를 사용하는 CVD법을 이용하였지만, Ren의 연구와는 hot filament를 사용하지 않은 것이 큰 차이점이다. Hot filament를 사용하지 않기 때문에 기판을 가열하기 위해서 시편 하단부에서 graphite 히터로 가열을 하였다. 촉매 화학기상증착법을 이용하여 hot filament를 쓰지 않고, 600°C 이하의 공정 온도에서 유리 기판 위에 탄소나노튜브를 수직 배향시키는 것을 시도하였으며, 성장 온도와 에칭 시간 그리고 Ni 층의 두께에 따라 형성되는 탄소나노튜브의 형태학적 특성과 분광학적 특성을 연구하였다. 그리고, 유리 기판위에 수직 배향시킨 양질의 탄소나노튜브는 최근 주목을 받고 있는 응용분야의 하나인 FED의 에미터로서 적용이 기대된다.

2. 실험 방법

RF(radio frequency) 플라즈마를 사용하는 촉매 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

이 장치는 RF 플라즈마를 사용하여 고밀도의 플라즈마를 발생시킬 수 있고, 플라즈마 발생 가스와 반응 가스를 분리해서 반응기에 주입하기 때문에 반응 가스의

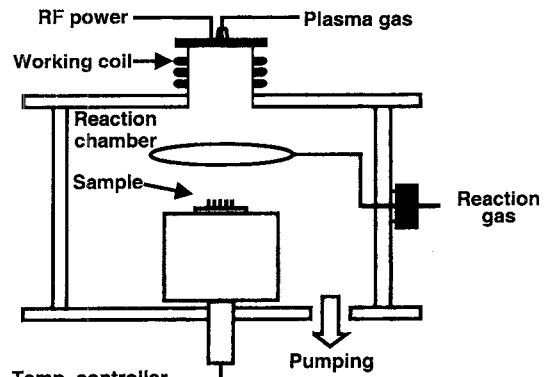


Fig. 1. A schematic diagram of catalytic CVD for CNTs preparation.

밀도를 높여줄 수 있는 특징이 있다. 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 기판으로 Ni이 증착된 강화 유리를 사용하였고, 탄소의 원료 가스로는 C_2H_2 가스를 사용하였다. 플라즈마 발생 가스와 에칭 가스로는 H_2 또는 NH_3 가스를 사용하여 탄소나노튜브 성장시 촉매 역할을 할 수 있게 하였다.

1 인치 강화 유리를 H_2SO_4 와 H_2O_2 를 1:1로 혼합한 세척액에 충분한 시간동안 침적시켜 세척을 하였고, 세척된 각 유리 기판위에 RF magnetron sputtering에 의하여 Ni을 50~500 Å의 두께로 증착시켰다. 준비된 시편을 반응기에 넣은 후, 5×10^{-6} torr 이하의 진공상태가 되도록 하였다. 그 후 기판을 400°C~600°C의 온도로 가열한 후에, H_2 가스 또는 NH_3 가스를 50~150 sccm으로 공급하여 각 기판을 에칭하였다. 이때 150 W로 RF 플라즈마 발생기를 작동시켜 플라즈마를 발생시켰으며 에칭 시간은 0~7분으로 하였다. 탄소나노튜브 성장을 위해 H_2 가스(또는 NH_3 가스)와 C_2H_2 가스를 동시에 반응기에 주입하였다. 이때, 에칭 가스에 대한 반응 가스의 비율은 20~100%로 행하였고, 60분 이내로 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장시킨 탄소나노튜브는 SEM (XL 30S FEG, Philips), TEM (JEOL), Raman Spectroscopy (Jobin Yvon T64000)을 이용하여 탄소나노튜브의 형태학적 특성과 탄소의 분광학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

공정 온도에 따른 탄소나노튜브의 성장을 관찰하기 위하여 400°C와 600°C의 온도에서 Ni이 증착된 강화 유리에 탄소나노튜브를 성장시켰으며, 성장시킨 시편의 SEM 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 SEM

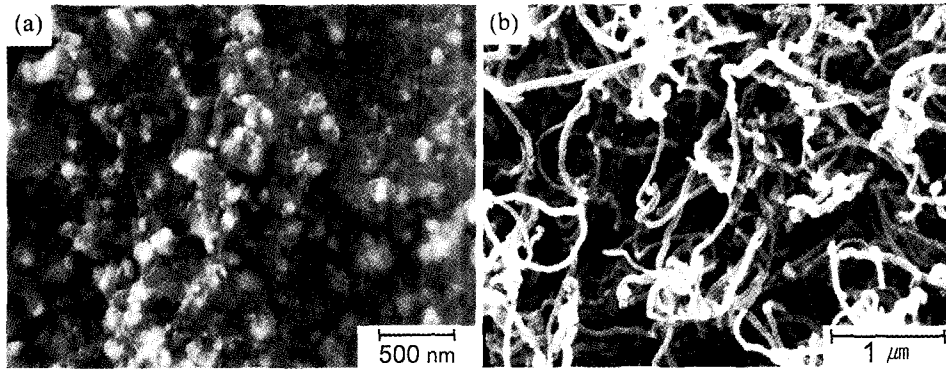


Fig. 2. SEM images of CNTs at different growth temperature; (a) 400°C and (b) 600°C.

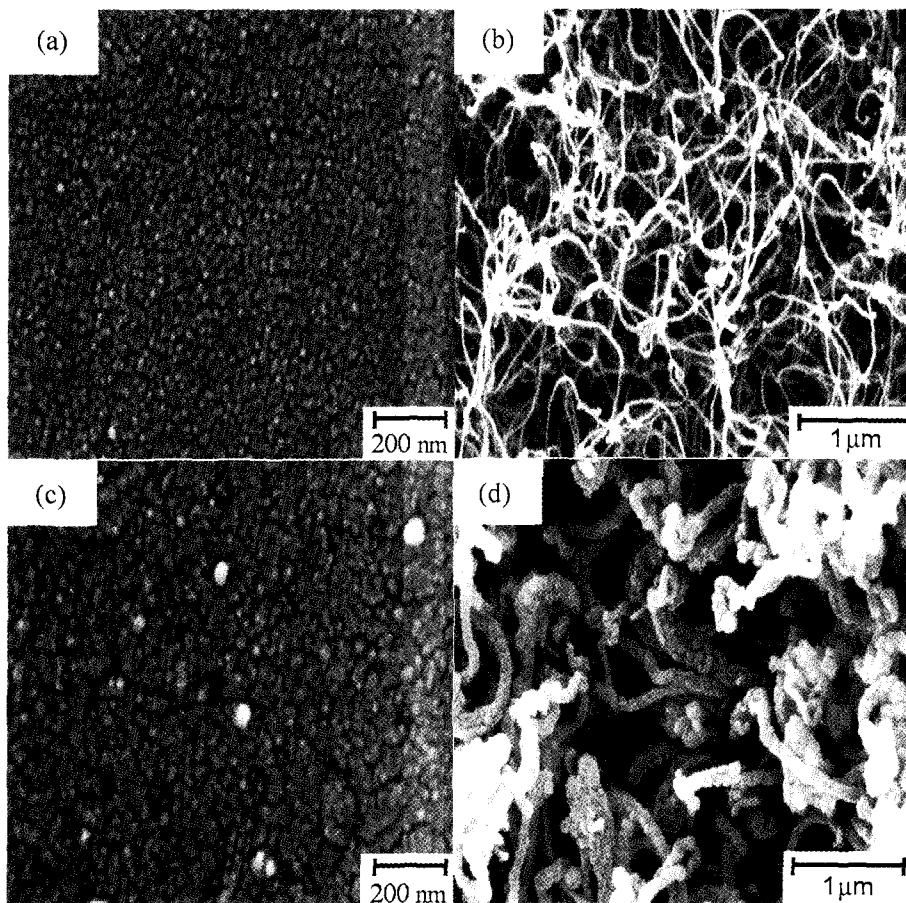


Fig. 3. SEM images of Ni catalyst etched different time ((a) 1 min, (c) 5 min) and grown CNTs on those Ni catalyst ((b) 1 min etched, (d) 5 min etched).

사진으로부터 400°C에서 성장시킨 경우 rod와 soot만 관찰되어 탄소나노튜브가 형성되지 않는 것을 알 수 있었고, 600°C의 성장 온도에서는 나노튜브의 형태로 성장된다는 것을 관찰할 수 있었다. 이때 성장된 탄소나

노튜브의 직경은 약 80~150 nm 정도인 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 실험에서 사용한 RF 플라즈마를 이용한 촉매 화학기상증착법으로부터 고품위 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 온도는 600°C 정도에서 가

능한 것으로 평가되었으며, 이로부터 기존의 열 화학기상증착법에서 요구되는 공정 온도보다 낮은 온도에서 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있었다.

Fig. 3은 NH_3 가스를 이용하여 에칭한 후의 Ni 증착된 강화 유리 기판의 표면과 에칭 시간 변화에 따라 성장된 탄소나노튜브에 대한 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 이들의 탄소나노튜브는 기판을 550°C 의 온도로 가열하여 에칭 가스와 반응 가스를 동시에 반응기로 주입하여 성장시켰다. Fig. 3의 (a)와 (c)는 550°C 의 공정 온도에서 NH_3 플라즈마를 사용하여 각각 1분과 5분간 에칭 처리를 한 기판의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 3의 (a)로부터 에칭된 표면에서의 Ni 입자의 크기는 대략 $10\sim 15\text{ nm}$ 로 높은 밀도로 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 3의 (c)로부터 Ni 입자의 크기는 대략 $15\sim 25\text{ nm}$ 로 되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 그리고, 이들 기판을 이용하여 에칭 가스로 NH_3 와 반응 가스로 C_2H_2 를 사용하여 30분간 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 관찰 결과를 Fig. 3의 (b)와 (d)에

나타내었다. Fig. 3의 (b)와 (d)를 통하여 에칭 시간이 증가할수록 Ni 입자 크기가 증가하며 성장된 탄소나노튜브의 직경도 증가함을 알 수 있었고, 에칭 시간이 7분 이상으로 과다 에칭이 이루어지면 탄소나노튜브가 잘 성장하지 못한다는 것을 알 수 있었다.

Ni 촉매 층의 두께 변화에 따라 성장된 탄소나노튜브의 성장 특성을 관찰하기 위해 SEM 관찰 결과를 Fig. 4 ((a) 150 \AA , (b) 300 \AA , (c) 500 \AA)에 나타내었다. Ni 촉매 층의 영향을 관찰하기 위하여 Ni층을 150 \AA , 300 \AA , 500 \AA 으로 증착된 시편을 준비하여 공정 온도를 600°C 에서 150 W 의 power로 플라즈마를 발생시켜서 30분간 탄소나노튜브를 성장시켰다. Ni 촉매 층의 두께가 150 \AA 에서 300 \AA 으로 증가하였을 때, 성장된 탄소나노튜브의 직경도 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 300 \AA 에서 500 \AA 으로 증가하였을 때는 탄소나노튜브가 직경이 증가되기도 하지만 제대로 자라지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 Ni 층의 두께가 증가할수록 에칭후의 시편 표면의 Ni 입자가 커진 것이 원인

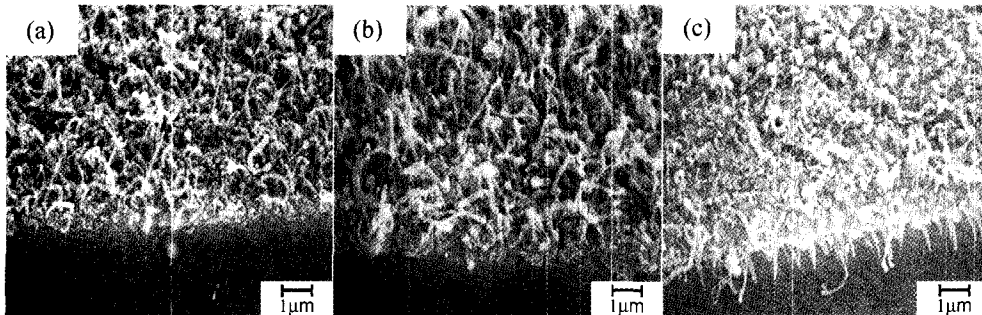


Fig. 4. SEM images of grown CNTs at various thickness of Ni layer; (a) 150 \AA , (b) 300 \AA and (c) 500 \AA .

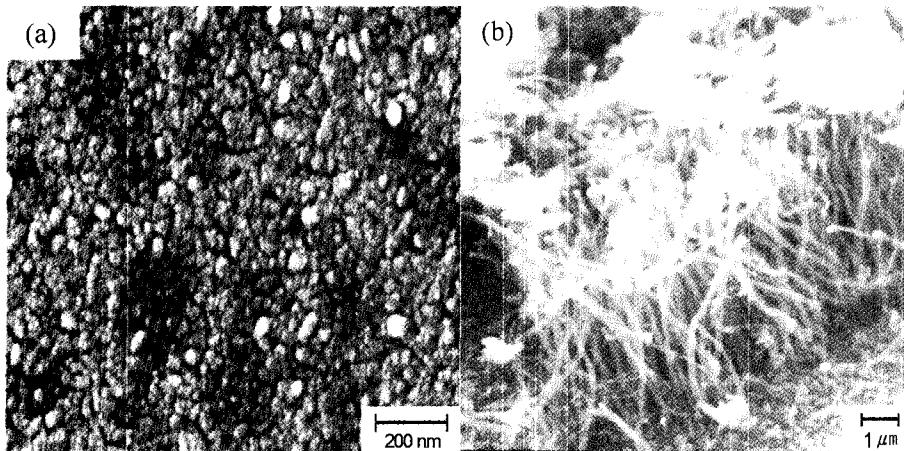


Fig. 5. SEM images of Ni-coated glass by RF plasma with NH_3 gas (a) and aligned CNTs (b).

으로 생각된다.

수직 배향된 탄소나노튜브를 성장시키기 위하여 기판을 준비하여 반응기에 넣고, H₂ 또는 NH₃ 플라즈마로 에칭을 한 후, 에칭 가스(H₂ 또는 NH₃)와 반응가스(C₂H₂)를 3 : 10의 비율로 반응기에 주입하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. Fig. 5는 600°C의 공정 온도에서 NH₃ 가스로 에칭한 후의 강화 유리 기판의 표면과 성장된 탄소나노튜브의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 에칭된 표면에서의 Ni 입자의 크기가 10~15 nm가 되고, 높은 밀도의 Ni 입자가 분포되어 있는 것을 Fig. 5의 (a)를 통하여 관찰할 수 있다. Fig. 5의 (b)는 수직 배향된 탄소나노튜브의 SEM 사진이고, SEM 촬영시 45° 기울여서 관찰하였다. 성장된 탄소나노튜브의 SEM 관찰 결과, 직경은 약 150 nm 정도이며, 길이는 대략 3 μm 정도로 탄소나노튜브가 성장된 것을 관찰할 수 있었다.

TEM 관찰 결과 성장된 탄소나노튜브는 다층으로 형성된 것을 관찰할 수 있었고, 성장시 탄소나노튜브의 수직 성장에 따라 Ni 촉매가 위로 상승되는 tip growth 형태로 성장되었다는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6는 수직 배향된 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 결과를 나타낸 것이다. Raman spectroscopy에 대한 분석은 Ar-ion laser (514.5 nm)를 이용하였으며, 3 mW의 power로 레이저를 발생시켜 측정하였다. Fig. 6의 결과에서 알 수 있듯이, 수직 배향된 탄소나노튜브는 1356 cm⁻¹ (D band)와 1581 cm⁻¹ (G band)의 두 영역에서 강한 피크를 관찰할 수 있었다. 1356 cm⁻¹의 영역에서의 피크는 1581 cm⁻¹ 보다 작게 나타

났으며, 이것은 불순물 탄소 입자의 피크로 보고되어지고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ Raman spectroscopy 분석 결과, 촉매 화학기상증착법을 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브는 탄소나노튜브뿐만 아니라 amorphous carbon 등의 불순물이 존재하는 것을 관찰할 수 있었고, 이 불순물을 제거할 수 있는 정제에 대한 추후 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 촉매 화학기상증착법을 이용하여 600°C 이하의 공정 온도에서 Ni 증착된 강화 유리 기판 위에 다층 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장된 탄소나노튜브는 SEM, TEM, Raman spectroscopy를 이용하여 그 특성을 관찰하였으며, 성장된 탄소나노튜브는 성장 온도와 에칭 조건등에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 성장된 탄소나노튜브는 400°C의 온도에서는 rod와 soot로, 600°C의 온도에서는 탄소나노튜브로 성장되었음을 알 수 있었고, 에칭 시간이 증가하면 성장되는 탄소나노튜브의 직경도 증가하지만 과도한 에칭은 탄소나노튜브의 성장을 저해하는 요인으로 작용하는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 RF 플라즈마를 사용한 촉매 화학기상증착법을 이용하여 hot filament를 쓰지 않고서도 600°C 이하의 공정 온도에서 강화 유리 기판위에 탄소나노튜브를 수직 배향시킬 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 성장된 탄소나노튜브는 최근 각광을 받고 있는 FED의 에미터로서의 적용을 기대하고 있다.

참고문헌

1. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, 354, 56 (1991)
2. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," Science, 273, 483 (1996)
3. S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo and Y.Saito, "Carbon nanotube FED elements," SID'98 Digest, 1052 (1998)
4. W. B. Choi, N. S. Lee, D. S. Chung, J. H. Kang, H.Y. Kim, H.R. Chang, S.S. Hong, I.T. Han, S. H. Park, M. J. Yun and J. M. Kim, "Carbon nanotubes for Field Emission Display," KIDS Conference, 51 (2000)
5. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Ten-

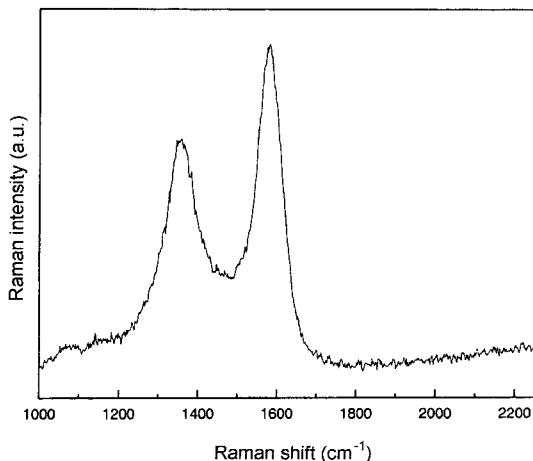


Fig. 6. Raman spectroscopy of aligned CNTs grown at 600 °C.

- ment, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1480 (1997)
6. N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, A. Govindaraj and B. C. Satishkumar, "Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage," *Electrochimica acta* 45, 4511 (2000)
 7. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai, "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties," *Science*, 283, 512 (1999)
 8. J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stokli, W. A. Heer, L. Forro and A. Chatelain, "Field emission from single-wall carbon nanotube films," *Appl. Phys. Lett.*, 73, 918 (1998)
 9. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang, "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes," *Science*, 274, 1701 (1996)
 10. L. C. Qin, D. Zhou, A. R. Krauss and D. M. Gruen, "Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor decomposition," *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3437 (1998)
 11. Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, I. T. Han, W. B. Choi, N. S. Lee and J. M. Kim, "Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Synthetic Metals*, 108, 159 (2000)
 12. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass," *Science*, 282, 1105 (1998)
 13. W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu and S. Xie, "Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor," *Appl. Phys. Lett.*, 70, 20 (1997)
 14. R. R. Bacsa, Ch. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsa and Th. Vaugien, A. Rousset, "High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor decomposition process," *Chem. Phys. Lett.*, 323, 566 (2000)
 15. L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret and J. L. Sauvajol, "Excitation energy dependence of the Raman spectrum of single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, 320, 441 (2000)