

## 촉매금속(Ni-Cu)의 적층 증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장

배성규 · 이세종<sup>†</sup> · 조성진\* · 이득용\*\*

경성대학교 재료공학과

\*경성대학교 물리학과

\*\*대림대학 재료정보학과

(2004년 1월 20일 접수; 2004년 2월 21일 승인)

## Growth of Carbon Nanotubes on Different Catalytic Substrates

Sung-Gyu Bae, Se-Jong Lee,<sup>†</sup> Sung-Jin Cho,\* and Deuk Yong Lee\*\*

Department of Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

\*Department of Physics, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

\*\*Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

(Received January 20, 2004; Accepted February 21, 2004)

### 초 록

ICBD (Ionized Cluster Beam Deposition)법과 DC sputtering법을 이용하여 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 촉매금속인 Ni과 Cu를 증착시킨 후, 탄소나노튜브를 성장시켰다. 촉매금속층의 두께가 20 Å 이하인 경우 시편 표면에 탄소나노튜브가 고르게 성장하였으며, 촉매층의 두께가 증가할수록 튜브의 직경이 증가하였다. 반응온도가 500°C에서 800°C로 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이는 급격히 증가하였지만 촉매금속의 적층방법에 따른 탄소나노튜브의 성장 형태는 큰 차이가 없었다. 특히, ICBD 방법에 의해 Ni 촉매금속을 증착한 경우 다른 방법에 비하여 직선적인 탄소나노튜브가 관찰되었다.

### ABSTRACT

Carbon nanotubes were grown on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by applying C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas through chemical vapor deposition process. It was found that carbon nanotubes were grown successfully on the substrates with catalytic films under 20 Å total thickness. The increase in reaction temperature from 500°C to 800°C resulted in longer carbon nanotube, but there was no clear tendencies with different types of catalytic layers. It was evident that carbon nanotubes became more straight on the substrate with Ni catalytic film produced by ICBD method.

**Key words :** Carbon nanotubes, ICBD, Thermal CVD, Catalytic film

### 1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본의 Iijima가 처음 발견한 이후<sup>1)</sup> 나노과학 분야의 소재 분야 중에서 가장 많은 연구가 진행 중이며 최근 응용가능성이 큰 물질로 각광받고 있다. Ebbesen 등<sup>2)</sup>은 전기 방전법으로 탄소나노튜브를 합성할 때 H<sub>2</sub> 압력을 높일 경우 흑연 음극 상에서 탄소나노튜브의 합성 수율이 크게 증가함을 발표하였고 Bethune 등<sup>3)</sup>은 아크방전법을 이용하여 직경이 1 nm 수준인 단일벽 나노튜브(Single Wall Nanotube; SWNT) 합성을 발표하였다. Smalley 등<sup>4)</sup>은 레이저증착법을 이용하여 직경이 균일한 SWNT를 고수율로 성장시키는 방법과 성장된

SWNT가 bundle 형태로 존재함을 발표하였고 이 형태를 다발형 나노튜브(rope nanotube)라 하였다. Ren 등<sup>5)</sup>은 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 글라스 기판 위에 수직 배향된 고순도의 탄소나노튜브를 합성시킴으로써, 탄소나노튜브의 합성과 응용기술 면에서 획기적인 발전을 가져왔다.

탄소나노튜브는 구조에 따라 도체 또는 반도체의 전기적 특성을 지니며,<sup>6)</sup> 또한 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성 및 기계적 강도 등의 우수한 성질을 가지고 있다.<sup>7,8)</sup> 이러한 다양한 물리적 성질로 인해 탄소나노튜브는 여러 분야에서 무한한 응용 가능성을 보여주고 있는데 금속 튜브보다 효율 및 안정성이 뛰어나며 전기전도성도 높아 전계방출디스플레이(Field Emission Display, FED)의 전자방출원 등으로 연구되고 있다.<sup>9)</sup> 또한, 나노미터 스케일의 작은 크기와 구조에 따라 다양하게 전기적 성질을 조절할 수 있으므로 첨단 전자 소자로의 적용이 예상된다.<sup>10)</sup> 이

<sup>†</sup>Corresponding author : Se-Jong Lee

E-mail : lsjong@ks.ac.kr

Tel : +82-51-620-4762 Fax : +82-51-622-8452

러한 탄소나노튜브가 우수한 수소 흡착 및 저장능력을 지니고 있는 것으로 보고되면서, 이를 이용한 2차전지의 전극 및 연료전지로서의 응용이 시도되고 있다.<sup>11)</sup> 탄소나노튜브의 합성법으로는 아크방전법, 레이저증착법, 기상합성법, 화학기상증착법 등의 다양한 방법들이 있는데, 이 중 화학기상증착법은 탄소나노튜브를 낮은 반응온도에서 원하는 기판위에 성장시킬 수 있어 응용 디바이스와의 호환성이 용이하기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>12,13)</sup>

촉매금속을 증착하는 방법 중 ICB (Ionized Cluster Beam Deposition)법은 기존의 증착법에 비해 가속된 cluster 이온이 기판에 충돌하기 때문에 shallow implantation 효과로 기판과 박막의 계면 접착력이 증가하며, cluster를 형성하지 못한 이온은 기판 위에 있는 불순물을 sputtering 하거나 탈착시키기에 충분한 에너지 때문에 표면을 세정하는 효과가 있다.<sup>14)</sup> 현재까지 탄소나노튜브 합성을 위한 ICB법에 의한 촉매의 증착시도는 거의 없었으며, 또한 전자부품의 전극으로 많이 사용되는 Cu를 Ni와 함께 적층 증착하고자 하였다. Cu와 Ni은 가온 시 전율고용체를 형성하여 단상의 균일한 박막층을 형성한다. 본 연구에서는 박막증착공정으로 탄소나노튜브 합성에 필요한 촉매를 얻었으며, 열화학기상증착법(thermal CVD)로 탄소나노튜브를 제조하였는데 Ni(촉매금속)을 ICB법과 DC sputtering법으로 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착하여 나노크기의 입자로 기판 위에 형성시킨 후 탄소나노튜브로 성장시켰다. 이때 촉매금속의 증착법과 다양한 실험인자들의 변화에 따른 탄소나노튜브의 성장특성을 조사하였으며 Cu와 Ni을 ICB와 sputtering법을 이용하여 적층한 후, thermal CVD법으로 탄소나노튜브의 성장 특성에 대해서도 알아보았다. SiO<sub>2</sub> 기판위에 Cu, Ni의 순서로 증착했을 때와 반대로 Ni, Cu의 순서로 증착했을 경우 나노튜브의 성장 특성을 비교하였으며, Cu와 Ni의 적층 시 각각 ICB 및 sputtering법에 의한 증착방법의 변화가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 금속 촉매가 필요하며, 촉매의 크기와 반응온도, 반응가스의 유량 조절 등에 의해 탄소나노튜브의 합성이 가능하게 된다. 본 실험에서 다양한 방법으로 증착된 촉매금속 시편으로부터 성장되는 탄소나노튜브의 특징을 알아보고자, 촉매금속의 종류와 증착방법 및 증착두께를 달리하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 촉매금속은 ICB (Ionized Cluster Beam Deposition)과 DC sputtering법을 통해 두께 20 Å까지 박막의 형태로 기판에 증착시켰다.

기판위에 Cu 층의 추가가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 살펴보고 증착방법을 각각 ICB법과 sputtering

법으로 하였을 때 Ni 층과 Cu 층의 두께에 따른 차이점을 관찰하였다. 추가로 NaCl 기판에 촉매금속인 Ni을 증착하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 기판은 SiO<sub>2</sub> 산화막이 2000 Å 증착되어 있는 Si 웨이퍼를 사용하였으며, 기판의 세척은 아세톤과 증류수에 초음파세척으로 각 5분씩 총 3회를 실시한 후 질소로 표면을 최종 건조시켰다. 열화학기상증착은 수평형 반응장치 형태로써 직경 70 mm의 석영관을 반응관으로 이용하고, 1200°C까지 승온할 수 있는 관상로(Lindberg, USA)를 사용하였다. 우선 촉매금속이 증착된 기판을 열화학기상증착장치 안에 장입한 뒤, 10<sup>-6</sup> Torr의 분위기에서 Ar(100 sccm)과 H<sub>2</sub>(500 sccm) 가스를 흘려주면서 환원분위기를 만든 후 탄소나노튜브가 성장할 수 있는 온도까지 승온하였다. 승온속도는 성장온도가 800°C의 경우 두단계로 700°C까지는 40°C/min, 이후 30°C/min의 속도로 유지하였으며, 500°C의 경우는 40°C/min로 승온하였다. 이러한 승온과정을 거쳐서 반응온도에 도달하는 과정 중에 촉매금속 박막은 응집화 현상을 거쳐서 입자화되며 촉매로써 활성화 되게 된다. 반응온도에 도달하여 탄소나노튜브를 합성할 때에는 반응관 내의 온도가 안정될 때까지 약 30분 유지한 후 Ar 가스의 공급을 중단하고 승온과정 시 흘려준 H<sub>2</sub> 가스를 지속적으로 흘려주면서 부가적으로 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스를 공급하였다. H<sub>2</sub> 가스의 유량은 50-500 sccm으로, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas의 유량은 50 sccm에서 200 sccm까지 변화하였다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 유입 시간은 각각의 실험 조건에 따라 30-60분으로 하였다. 탄소나노튜브의 성장 후 H<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스의 공급을 중단하고 Ar 가스를 지속적으로 공급하면서 상온까지 서서히 냉각하였다. Ar, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스의 인입 유량은 각 가스밸브에 MFC를 연결하고 조절기(우신크라이오백)를 통하여 조절하였다.

열화학기상증착 공정으로 얻어진 탄소나노튜브의 미세구조 관찰은 SEM(Hitachi S-2400)을 이용하였는데 본 실험에서는 SEM 분석 시 생기는 charging 현상을 억제하기 위한 금이나 백금의 코팅은 배제하였다. 응집화된 촉매금속의 표면형상은 contact mode 측정방법의 AFM 분석을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

열화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브의 합성을 하는데 있어서 일반적으로 사용되는 반응 가스는 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)이다. 아세틸렌이 여러 탄화가스들 중에서 가장 널리 사용되는 이유는 열에 의한 분해에 있어서 가장 낮은 활성화 에너지를 가지고 있기 때문에 쉽게 탄소를 촉매로 공급할 수 있어 효율적인 성장을 이룰 수 있기 때문이다. 금속 촉매로 많이 사용되는 Ni, Fe, Co 천이금속들은 탄소에 대한 고용도가 크고, 4d 전자궤도가 비어 있기 때문에 아세틸렌과의 흡착반응이 쉽다.

본 연구에서는 Ni(Cu)를 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 ICBD 또는 DC sputtering 공정으로 증착한 뒤, 열화학기상증착 장비

내에서 승온 시 발생하는 응집화 현상을 이용하여, 촉매 역할을 할 수 있는 입자 형태로 형성하고 아세틸렌을 장입하여 탄소나노튜브로 합성하였다. 이때 촉매금속의 종류 및 증착방법, 각 가스들의 유량과 유입시간, 그리고 성장온도가 탄소나노튜브의 합성에 미치는 영향을 비교 관찰하였다. Fig. 1은 ICBD 방법과 DC sputtering 공정에 의한 촉매금속(Ni)의 AFM 표면형상이다. ICBD법과 sputtering법에 의하여 형성된 1 μm 두께의 Ni 박막 표면형상에 뚜렷한 차이가 나타나고 있는데, sputtering의 경우 RMS가 0.857 nm이며 입자 크기가 작고 끝이 뾰족한 형상이고 ICBD의 경우는 RMS가 1.055 nm이며 입자가 크고 둥근 형상이었다.

촉매를 이용한 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 합성하게 되면 촉매의 특성이 반응 분위기의 함수이기 때문에 다중벽 탄소나노튜브가 얻어지는 것이 일반적이다.<sup>12,13)</sup> 나노튜브의 직경은 금속촉매 직경에 의하여 결정되는 것으로 보고되고 있다. Fig. 2는 증착된 촉매금속을 열화학기상증착장비 내에 장착한 뒤, 800°C까지 승온 후 냉각시켜 응집화된 촉매 금속의 SEM 관찰 결과이다. 800°C까지 승온하게 되면 증착된 박막은 입자형태로 바뀌는 것을 확인할 수 있으며, 입자의 크기는 증착된 박막의 두께에 비례하여 증가하게 된다. Cu 10 Å(I)/Ni 10 Å(S) 박막의 경우 입자의 직경은 10–40 nm, Cu 10 Å(I)/Ni 20 Å(S) 박막은 40–80 nm, Ni 10 Å(S)/Cu 10 Å(I) 박막은 20–50 nm의 크기로 형성되었다. 초기 박막의 두께가 두꺼울수록 응집화 현상 후 입자의 밀도가 낮으며 크기 또한 불균일하였다.

성장온도가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 성장온도가 500°C와 800°C일 때 탄소나노튜브의 특성에 대하여 관찰하였다. 응집화 현상 후 500°C에서 H<sub>2</sub> 500 sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 100 sccm의 조건으로 30분의 반응시간 후 형성된 탄소나노튜브의 SEM 사진들은 Fig. 3과 같다. Cu는 ICBD법으로 증착시키고 Ni은 sputtering 공정에 의해 증착하였다. 촉매금속층의 두께가 20 Å 이하인

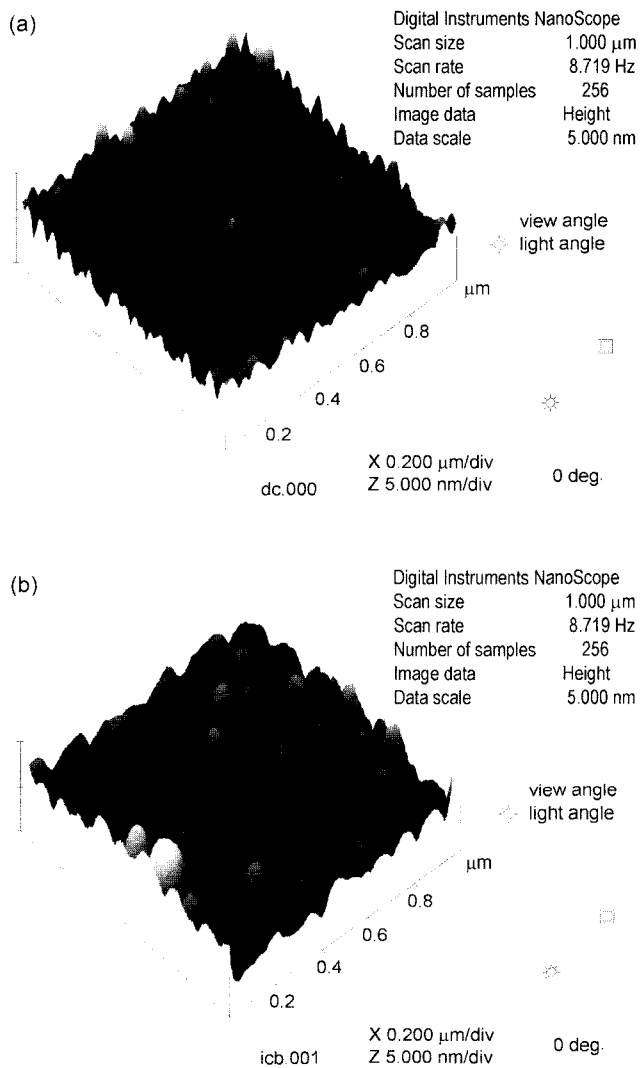


Fig. 1. AFM images of Ni films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates prepared by: (a) DC sputtering and (b) ICBD process.

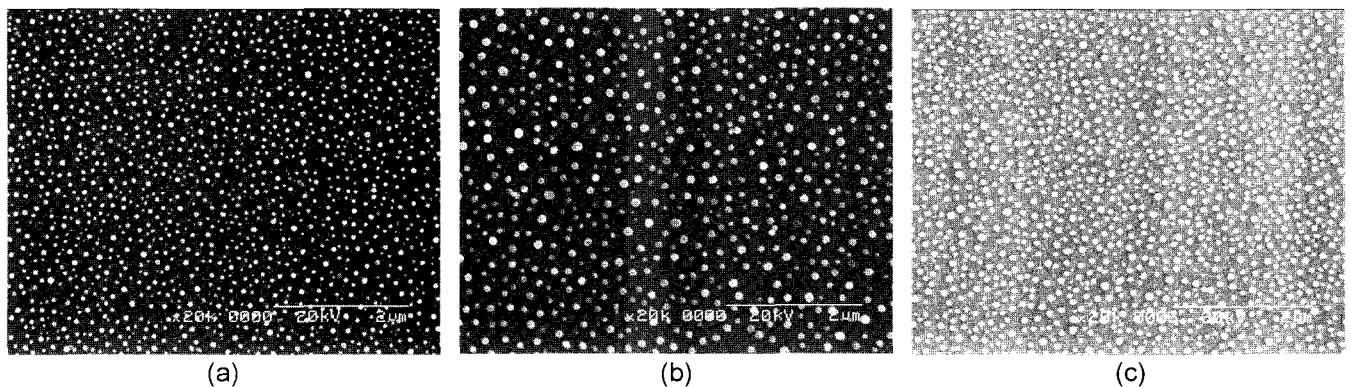
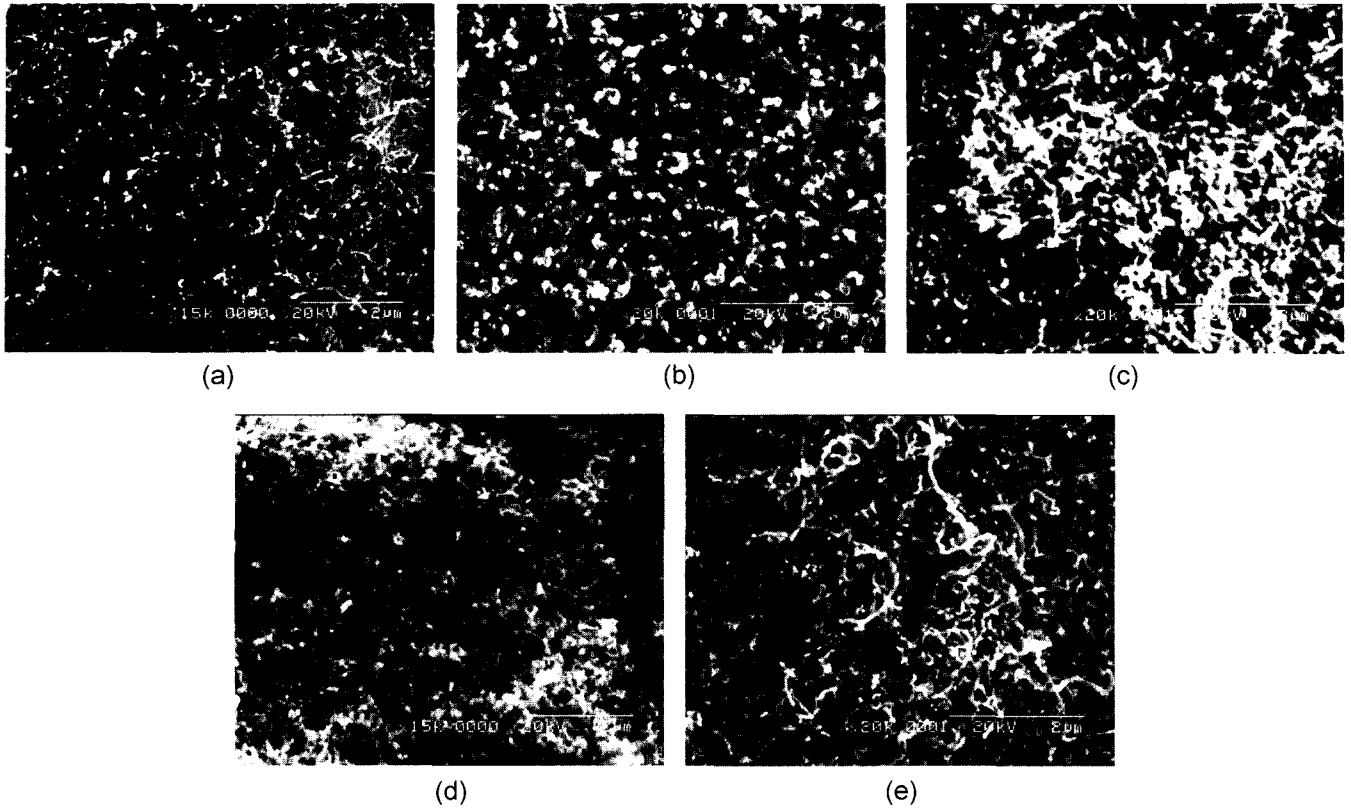
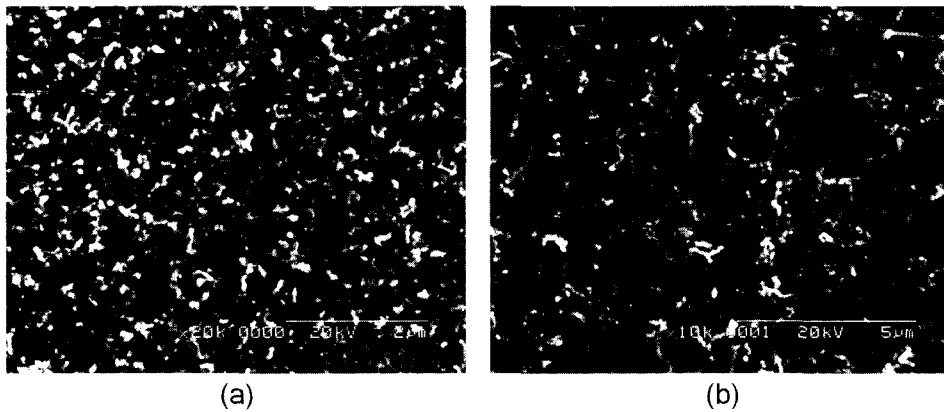


Fig. 2. SEM photographs of catalysts after agglomeration at 800°C : (a) Cu 10 Å/Ni 10 Å, (b) Cu 10 Å/Ni 20 Å, and (c) Ni 10 Å/Cu 10 Å.



**Fig. 3.** SEM photographs of carbon nanotubes grown at 500°C with H<sub>2</sub> 500 sccm and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 100 sccm : (a) Cu 2 Å/Ni 10 Å, (b) Cu 10 Å/Ni 20 Å, (c) Ni 5 Å/Cu 5 Å, (d) Ni 10 Å/Cu 5 Å, and (e) Ni 10 Å/Cu 10 Å.



**Fig. 4.** SEM photographs of carbon nanotubes grown at 500°C with H<sub>2</sub> 500 sccm and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 200 sccm : (a) ICBD Ni 20 Å and (b) Ni 10 Å/Cu 5 Å.

경우 시편 표면에 고르게 성장한 탄소나노튜브를 관찰할 수 있다. 촉매층의 두께가 증가할수록 튜브의 직경도 증가하였는데 Fig. 2에서 보는 것처럼 튜브의 직경은 촉매 입자의 크기와 거의 유사하게 형성하였다. 하지만, Ni-Cu 촉매금속층의 두께가 30 Å인 시편 (b)에서는 탄소섬유(carbon fiber) 형태가 관찰되었다. Fig. 4는 500°C, H<sub>2</sub> 500 sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 200 sccm 조건에서 60분의 반응시간에 형성된 탄소나노튜브의 SEM 사진들이다. Ni 촉매를 ICBD법을 이용

하여 20 Å 두께로 증착한 시편(a)의 경우 탄소나노튜브와 함께 다량의 carbon fiber가 형성되었다. 반면, 촉매금속을 적층으로 15 Å 두께로 증착한 시편(b)의 경우 탄소나노튜브가 잘 형성된 것을 볼 수 있으며, Fig. 3(d)와 비교하면 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas의 유량을 두 배로 증가시키기에 따라 튜브가 훨씬 길게 성장함을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 800°C에서 H<sub>2</sub> 500 sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 100 sccm의 실험조건에서 30분의 반응시간에 형성된 탄소나노튜브의

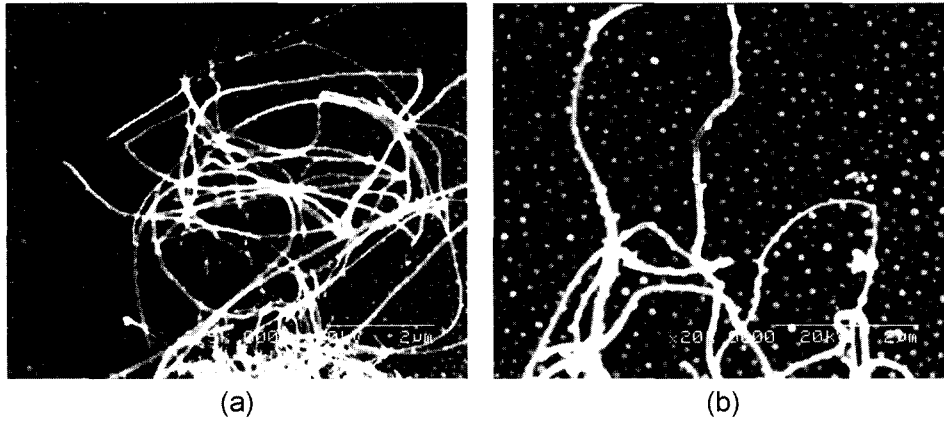


Fig. 5. SEM photographs of carbon nanotubes grown at 800°C with H<sub>2</sub> 500 sccm and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 100 sccm : (a) Cu 2 Å/Ni 10 Å and (b) Ni 10 Å/Cu 10 Å.

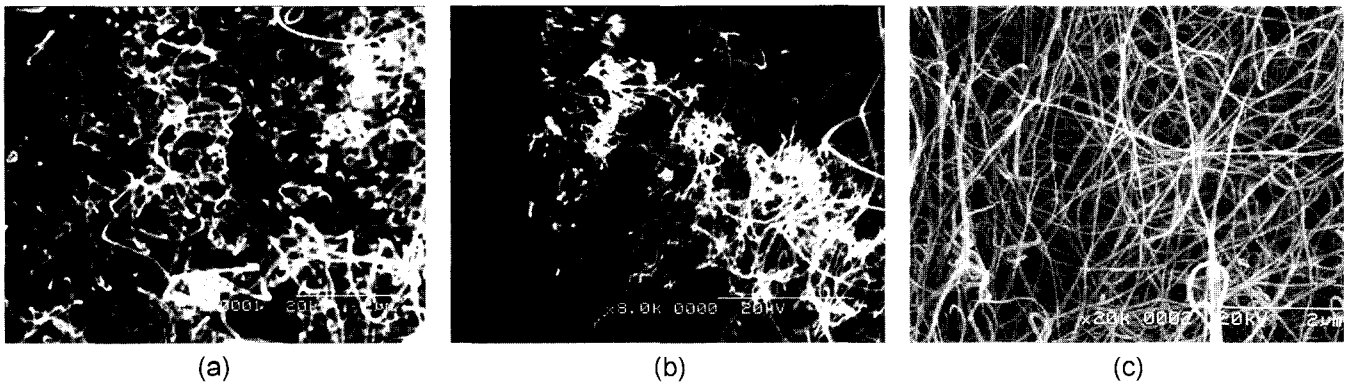


Fig. 6. SEM photographs of carbon nanotubes grown at 800°C with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 200 sccm and H<sub>2</sub> 100 sccm : (a) Cu 10 Å/Ni 10 Å, (b) Ni 10 Å/Cu 10 Å, and (c) Ni 10 Å(ICBD) - H<sub>2</sub> 50 sccm.

SEM 사진들이다. 500°C에서 동일한 가스 유량에서 얻은 Fig. 3과는 다르게 시편 전 표면에서 탄소나노튜브가 성장하지는 않았으나, 반응온도 때문에 길이가 현저히 증가하였다. 시편 (a)와 (b)를 비교해보면 초기 촉매금속층의 두께가 얇을수록 응집화 현상 뒤, 입자의 크기는 작고 그 밀도가 높으며 성장된 탄소나노튜브의 직경이 작았다. 한편 800°C의 반응온도에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스 유량을 200 sccm으로 고정하고 H<sub>2</sub> gas의 유량을 100 sccm 공급하였을 때 성장한 탄소나노튜브의 SEM 사진들은 Fig. 6과 같다. Ni/Cu 및 Cu/Ni 모두 탄소나노튜브가 매우 길게 성장하였으나, Ni만 증착한 시편에 비해 직선적으로 길게 성장하지 않았다. Fig. 6(c)는 촉매금속 Ni을 10 Å 증착한 경우, H<sub>2</sub>의 유량이 50 sccm일 때 탄소나노튜브가 직선적으로 길게 성장하였다. H<sub>2</sub>의 유량 변화 시 탄소나노튜브의 성장은 촉매금속의 적층방법 변화에 따라 차이점은 관찰되지 않았으며, 특정한 경향성도 발견되지 않았다. 하지만, H<sub>2</sub>의 유량이 50 sccm에서 100 sccm로 증가함에 따라 탄소나노튜브의 성장이 양호한 것으로 관찰되었다. 촉매금속으로 Ni만을 증착한 경우에는 ICBD법으로 촉매금속을 증

착한 시편이 sputtering법으로 증착한 시편보다 탄소나노튜브가 직선적으로 길게 성장하였다.

#### 4. 결 론

열화학기상증착 공정에 의한 다양한 상태의 기관 위에서 탄소나노튜브를 합성하였을 때, 촉매금속층 두께, 반응온도와 사용된 가스(H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 유량이 탄소나노튜브의 성장 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰한 결과,

1. 촉매금속층의 두께가 20 Å 이하인 경우 시편 표면에 탄소나노튜브가 고르게 성장하였으며, 촉매층의 두께가 증가할수록 튜브의 직경도 함께 증가하였다.
2. 500°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스의 유량을 증가시키에 따라, 반응온도가 500°C에서 800°C로 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이가 현저히 증가하였다.
3. 800°C에서 H<sub>2</sub>의 유량을 100 sccm로 감소함에 따라 Ni/Cu 및 Cu/Ni 모두 탄소나노튜브가 매우 길게 성장하였다. 촉매금속의 적층방법에 따라 탄소나노튜브의 성장에 큰 변화는 없었으며 특정한 경향성도 관찰되지 않았다.

### 감사의 글

이 논문은 2001학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

1. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354** 56-8 (1991).
2. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes," *Nature*, **358** 220-22 (1992).
3. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers, "Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls," *Nature*, **363** 605-07 (1993).
4. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, and R. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Sci.*, **273** 483-87 (1996).
5. 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," *Sci.*, **282** 1105-07 (1998).
6. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
7. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes," *Nature*, **381** 678-80 (1996).
8. P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Broken Symmetry and Pseudogaps in Ropes of Carbon Nanotubes," *Nature*, **391** 466 (1998).
9. A. A. Talin, K. A. Dean, and J. E. Jaskie, "Field Emission Displays : A Critical Review," *Solid-State Electronics*, **45** 963-76 (2001).
10. W. Hoenlein, F. Kreupl, G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, and E. Unger, "Carbon Nanotubes for Microelectronics: Status and Future Prospects," *Mater. Sci. Eng. C*, **23** 663-69 (2003).
11. K. Atldnson, S. Roth, and W. Griinwald, "Carbon Nanostructures : An Efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells," *Fuel Cells Bull.*, **4** 9-12 (2001).
12. M. K. Singh, P. P. Singh, E. Titus, D. S. Misra, and F. LeNormand, "High Density of Multiwalled Carbon Nanotubes Observed on Nickel Electroplated Copper Substrates by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Chem. Phys. Lett.*, **354** 331-36 (2002).
13. A. C. Wright, Y. Xiong, N. Maung, S. J. Eichhorn, and R. J. Young, "The Influence of the Substrate on the Growth of Carbon Nanotubes from Nickel Clusters-An Investigation Using STM, FE-SEM, TEM and Raman Spectroscopy," *Mater. Sci. Eng. C*, **23** 279-83 (2003).
14. T. Takagi, *Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy*, Noyes Publications, New Jersey, 1988.