

## 아크 방전법으로 성장된 대면적 단일벽 탄소나노튜브 필름

강영진 · 오동훈 · 송혜진 · 정진연 · 정혁 · 조유석 · 김도진<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 재료공학과 나노 재료 응용 실험실

### Single Wall Carbon Nanotube Films Produced by Arc Discharge

Young-jin Kang, Dong-hoon Oh, Hye-jin Song, Jin-yeun Jung, Hyuk Jung, You-suk Cho, Do-jin Kim<sup>†</sup>

School of Nano Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2008년 4월 1일 접수 : 2008년 4월 30일 채택)

**Abstract** A simple method to deposit carbon nanotube films uniformly on large area substrates using an arc discharge method is reported in this paper. The arc discharge method was modified to deposit carbon nanotube films in situ on the substrates. The substrates were scanned several times over the arcing point for a uniform film thickness. Deposition was carried out under variable dc bias conditions at 600 torr of H<sub>2</sub> gas. The thickness uniformity of the single-wall carbon nanotube films as characterized by a four-point probe was within 30% deviation. The morphology and crystal quality of the single-wall carbon nanotube film were also characterized by field emission scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

**Key words** single wall carbon nanotube, arc-discharge, carbon nanotube film.

## 1. 서 론

탄소나노튜브는 높은 전기전도도, 비 표면적, 열 전도도 및 물리 화학적 안정성을 지니고 있기 때문에 투명전극, 센서, 전계방출 소자, 구조용 복합체 등 다양한 응용분야에 적용하기 위한 연구가 현재 진행 중에 있다.<sup>1)</sup> 그러나 나노 크기를 갖는 개개의 탄소나노튜브를 이용한 나노 소자를 제작하기 위해서는 현재의 반도체 기술을 응용할 수 없고, 나노 크기를 취급할 수 있는 기술이 함께 개발되어야 한다.<sup>2,3)</sup> 현재 이러한 한계를 부분적으로 극복할 수 있는 방법으로는 탄소나노튜브를 일정한 두께로 쌓아서 탄소나노튜브 필름을 제작하여 기존의 반도체 기술을 활용하는 방법이 있다. 탄소나노튜브 필름을 이용할 경우 나노 크기의 양자효과 보다는 탄소나노튜브가 갖는 우수한 전기전도도 및 높은 전자 이동 속도를 이용할 수 있고, 현재의 성숙한 반도체 공정기술들을 모두 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다.<sup>4,5)</sup>

탄소나노튜브 필름을 제작 하기 위한 공정 방법으로는 spray법, screen printing법, vacuum filtration법, spin coating 법 등이 있고 이와 같은 방법들은 넓은 기판상에 증착할 수 있는 장점 때문에 현재 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>6-9)</sup> 그러나 이러한 공정들은 모두 합성된 탄소나노튜브 분말을 용액 상에 분산한 뒤 이를 기판상에 다시

코팅하는 방법들이기 때문에 탄소나노튜브를 균일하게 분산하는 공정과 용액을 균일하게 도포하는 공정의 개발이 필요하다. 또한 필름과 기판과의 접착력을 확보하여 소자로 제작하는 단계에서의 안정성을 확립하여야 한다.

아크 방전법에서 기판을 챔버 안에 장착시키는 경우에는 합성 단계에서 탄소나노튜브를 직접 기판상에 증착시킬 수 있으므로 부가적인 분산공정 및 코팅 공정 없이 탄소나노튜브 필름을 제작할 수 있는 장점이 있다. 그러나 아크 방전법은 point source를 사용하는 기법이므로 위치에 따라 증착 두께가 달라서 넓은 면적의 기판에서는 균일한 두께의 도포가 어렵다. 따라서 넓은 면적의 기판상에 탄소나노튜브를 균일한 두께로 증착하여 필름으로 이용하기 위해서 탄소나노튜브의 양을 제어하기 위한 슬릿을 제작하였다. 또 슬릿 개구부의 크기를 변화시키면서 위치에 따른 탄소나노튜브의 통과량을 제어하였다. 한편 필름의 두께를 제어하기 위하여 기판을 여러 차례 코팅스캔 하여 증착시켰다. 이렇게 제작된 탄소나노튜브 필름은 정제 과정을 거쳐 투명전극, 전계방출 소자, 플렉시블 디스플레이, 태양전지 등에 이용될 수 있으나, 본 연구에서는 아크 방전법을 이용하여 대면적 기판에 균일한 탄소나노튜브 필름을 증착하는 과정에 대해 보고한다.

## 2. 실험 방법

400 cm<sup>2</sup>의 면적을 갖는 유리 기판을 개량된 아크 방전

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. J. Kim)

장치의 기관 고정 장치에 위치시킨 후 단일벽 탄소나노튜브 필름을 유리 기관상에 성장시켰다. 탄소원소의 증발원인 양극 전극으로서 흑연 튜브 내에 철, 니켈, 몰리브덴을 촉매 금속으로 넣어서 사용하였다. 아크 방전은 수소 분위기 가스에서 이루어졌으며, 공정 중 수소 가스의 압력은 600 torr를 유지하였다. 탄소나노튜브를 수소 분위기 가스에서 합성할 경우 수소 원자의 영향으로 탄소나노튜브에 결함이 형성되는 것을 줄일 수 있는 것으로 알려져 있고<sup>10)</sup> 일반적인 He 분위기에서 합성할 때보다 느린 증착속도를 보인다. 아크 방전 전류를 50, 60, 65 A로 변화하였으며 이에 따른 탄소나노튜브 필름의 결정성의 변화를 라만 분광을 통해 관찰하였다.

기관상에 일정한 순도의 탄소나노튜브를 증착하기 위해 아크 방전 장치 내에 슬릿을 제작하였다. 슬릿 개구부의 크기는 소스로부터의 상대적인 위치에 따라 변화시켜 다양한 설계를 시험하였다. 균일한 필름의 제작을 위해 기관을 벨트 상에서 왕복시켰고, 왕복 횟수를 조정하여 두께를 제어하였다.

기관에 도포된 탄소나노튜브와 기관의 접착력은 매우 약하다. 그런데 메탄올 용액에 시편을 담그면 탄소나노튜브의 소수성으로 말미암아 탄소나노튜브끼리 응집하는 과정에서 합성된 탄소나노튜브와 기관과의 접착이 향상되고 밀집된 배열의 탄소나노튜브 필름이 만들어진다. 형성된 탄소나노튜브 필름의 표면형상은 장방출 주사 전자현미경(Field emission scanning electron microscope: FESEM)을 이용하여 관찰 하였다. 탄소나노튜브 필름의 두께 균일도를 직접 측정하기 위한 방법으로는 주사전자현미경(SEM), 탐침(stylus profiler) 등의 방법이 있다. 주사전자현미경을 이용하여 필름 단면을 측정하여 필름의 두께를 측정할 수 있지만 넓은 면적의 필름에서 위치에 따른 균일도를 측정하기에는 불편한 방법이다. 탐침으로 두께를 측정할 경우 측정 팁이 기관상에 증착된 탄소나노튜브 필름을 스캔할 때 탄소나노튜브가 기관상에서 이탈되기 때문에 정확한 측정값을 얻기가 힘들다. 한편 탄소나노튜브 필름의 두께를 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정함으로써 구할 수 있다. 면저항  $R_s$ 는

$$R_s = \frac{\rho}{t}$$

로 나타낼 수 있고  $R_s$ 는 필름의 두께  $t$ 에 반비례하게 된다. 탄소나노튜브 필름의 비저항  $\rho$ 는 접촉저항에 따라 다르게 나타나지만 일정한 메탄올 처리를 통해 기관상에 응집된 탄소나노튜브 필름의 비저항은 일정하다고 가정하였다. 위 식에 의하여 탄소나노튜브 필름 두께는  $R_s$ 의 역수로 나타낼 수 있고 면저항을 측정함으로써 필름의 균일도를 측정할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

고체 상태의 흑연과 촉매 금속은 고온의 아크 플라즈마 열원에 의해 기화되어 가스 상태가 된다. 가스 상태의 탄소 및 촉매 금속 원자들은 분위기 가스인 수소와 충돌하여 냉각 및 응축되고 이 과정에서 탄소나노튜브가 합성된다. 단일벽 탄소나노튜브의 경우 음극 전극이 아닌 챔버 내벽에 쌓이게 되며, 내벽 위치에 따라서 수거되는 단일벽 탄소나노튜브의 순도와 결정성이 다르다.<sup>11)</sup> 챔버 벽면에 흡착되어 있는 탄소나노튜브는 쉽게 수거할 수 있으며, 시간당 수 그램 단위의 많은 단일벽 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.<sup>12)</sup> 이러한 이유 때문에 분말형태의 탄소나노튜브를 합성하는데 아크 방전법이 주로 사용된다. 아크 방전법을 이용하여 우수한 탄소나노튜브 필름을 제작하기 위해서는 특정 부위에 증착되는 높은 순도 및 결정성을 지닌 단일벽 탄소나노튜브를 이용하여야 하고, 기관상에 흡착되어 있는 단일벽 탄소나노튜브가 쉽게 제거될 수 있는 단점의 극복이 필요하다.

Fig. 1은 개량된 아크 방전장치의 개념도이다. 순도 및 결정성이 우수한 단일벽 탄소나노튜브가 합성되는 부위에 슬릿을 위치시킨 뒤 그 위에 기관 홀더를 장착하여 합성된 탄소나노튜브가 슬릿을 통과하여 기관에 도달할 수 있도록 하였다. 탄소나노튜브를 대면적 기관에 증착하기 위해서 기관이 벨트 상에서 좌우로 왕복하는 동안 슬릿을 통과한 단일벽 탄소나노튜브가 기관상에 순차적으로 증착되도록 장치를 제작하였다. 이렇게 제작된 아크 방전장치를 이용하여 400 cm<sup>2</sup>의 대면적 유리 기관상에 탄소나노튜브 필름을 증착 할 수 있었다. 이때 필름으로 제작되는 단일벽 탄소나노튜브의 증착속도는 슬릿

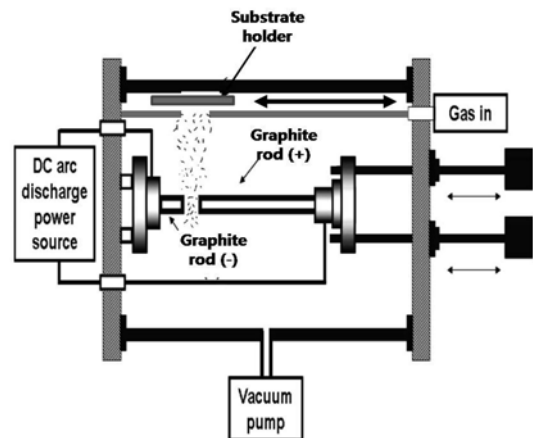


Fig. 1. Schematic diagram of the modified arc-discharge equipment.

의 구조와 기판의 좌우 이동속도로 제어할 수 있었다.

Fig. 2(a, b)는 아크 방전법을 이용하여 기판상에 흡착시킨 단일벽 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 아크 방전법에 의해서 기판상에 흡착된 탄소나노튜브 필름은 다공질이며 기판과의 접착력이 약하다. 탄소나노튜브 필름의 형성, 기판과의 접착력 향상, 탄소나노튜브간의 van der Waals 결합력 강화와 결합면적을 높이기 위해 시편을 메탄올에 담근 뒤 120°C의 hot plate 위에서 메탄올을 증발 시키는 공정을 수행하였다. 유리 기판은 기판 표면의 -OH기 때문에 극성을 띄며 메탄올 또한 극성을 띈다. 따라서 유리 기판 위에 메탄올 처리를 하면 메탄올이 기판에 반발하지 않고 잘 퍼지게 되며, 소수성인 탄소나노튜브를 유리 기판상에 증착한 뒤 메탄올 처리를 하면 기판과 메탄올 사이에서 탄소나노튜브들이 서로 응집되어 기판 위에 흡착된 필름을 형성한다.

Fig. 2(c, d)는 메탄올 처리 공정을 수행한 탄소나노튜브

필름의 주사전자 현미경 사진들이다. 메탄올 처리 공정을 수행한 탄소나노튜브는 탄소나노튜브간의 van der Waals 결합력 향상으로 튜브간 네트워크 수가 증가하고 두께가 감소한다. 이로 인해 탄소나노튜브는 수평적으로 정렬하게 된다. 탄소나노튜브간의 접촉 면적 및 탄소나노튜브와 기판간의 접합면적도 넓어져서 기판과의 접착력도 향상된다. 탄소나노튜브간의 물리적 접합 면적의 증가는 탄소나노튜브끼리의 네트워크 수를 증가시키므로 탄소나노튜브 필름의 전기전도도를 향상시킨다. 일반적으로 메탄올 처리 공정을 수행하는 경우 탄소나노튜브 필름의 전기전도도는 약 1,000배 향상되는 결과를 관측할 수 있었다. 일반적인 금속과 반도체 박막의 경우 두께가 증가할수록 저항이 감소하는데 메탄올 처리를 통해 형성된 탄소나노튜브 필름도 두께의 증가에 따라 면저항이 감소함을 관찰할 수 있었다. 물론 탄소나노튜브의 필름의 경우 필름의 두께가 50 nm 이하일 때 두께가 증가할수록 전기전도도가

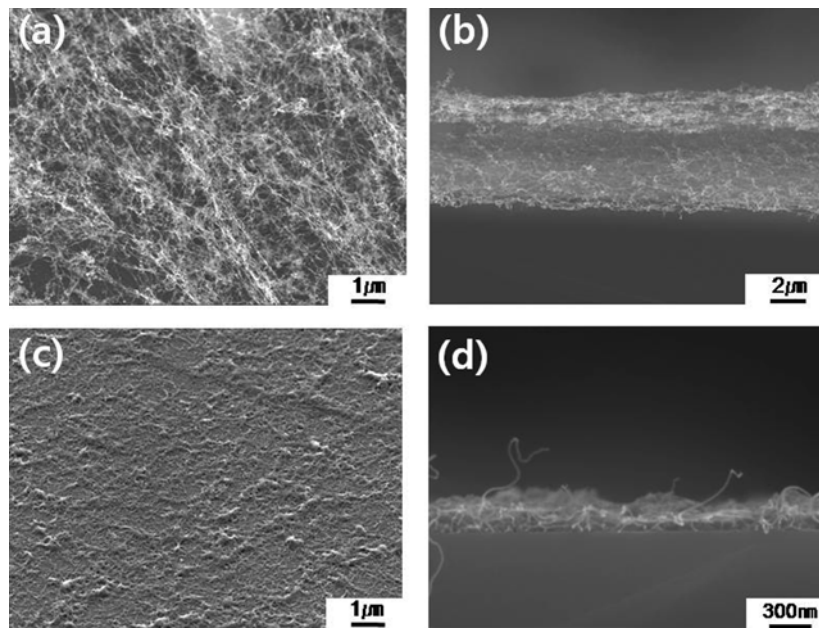


Fig. 2. The SEM images of the as-deposited carbon nanotubes (a) top view and (b) cross sectional view and the chemical treated carbon nanotube film (c) top view and (d) cross sectional view.

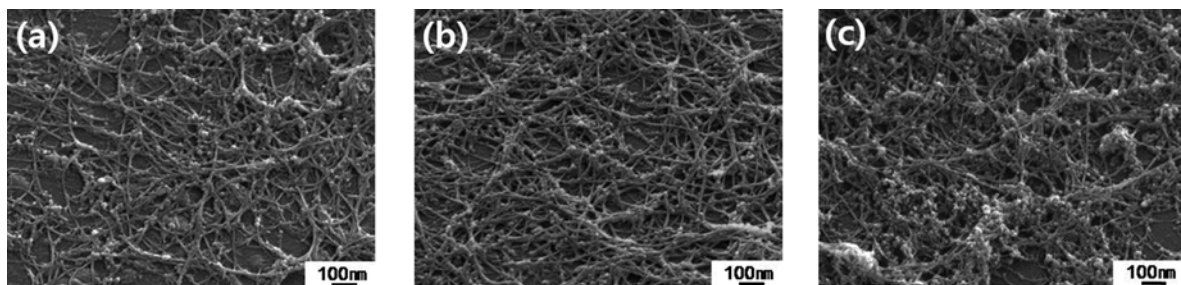


Fig. 3. The SEM images of the carbon nanotubes films deposited at the arcing current of (a) 50 A , (b) 60 A, and (c) 65 A.

증가하지만 50 nm 이상의 두께에서는 일정한 전기전도도를 갖게 된다.<sup>13)</sup> 그렇기 때문에 50 nm 이상의 두께를 갖는 탄소나노튜브 필름의 두께를 측정할 경우 면저항 측정을 통해 필름의 두께 균일도를 측정할 수 있다.

아크 방전법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성할 때 아크 방전 전류를 증가시키면 생성되는 아크 플라즈마의 온도가 증가하게 된다. 온도가 증가함에 따라 촉매 금속에 용해되는 탄소의 양도 증가하고 기판상에 증착되는 탄소나노튜브의 양을 증가시킬 수 있었다. Fig. 3은 아크 방전 전류를 변화하여 합성된 단일벽 탄소나노튜브 필름의 주사전자 현미경 사진이다. 아크 방전 전류가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 밀도와 필름의 두께가 증가하게 되고 저항은 감소하는데 50, 60, 65 A의 아크 방전 전류에서 각각 22000, 7000, 8000  $\Omega/\square$  정도의 면저항을 갖는 탄소나노튜브 필름이 합성됨을 알 수 있었다. 65 A의 경우 60 A에서 보다 높은 탄소나노튜브 밀도를 보임에도 불구하고 면저항 값이 더 높게 측정되었는데, 이는 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 뿐만 아니라 비정질 탄소, 결정 결함, 촉매 금속 등의 불순물들이 많이 포함되어 있기 때문이다. 탄소나노튜브 사이의 불순물들은 전류의 흐름을 방해하는 물질로서 많을 경우 저항을 증가시키는 요인이 된다.

탄소나노튜브를 라만 분광기를 통해 측정하면 전형적인 graphite 구조를 나타내는 G-line과 불순물과 결합한 상태의 graphite 구조를 나타내는 D-line을 관찰할 수 있다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 G-line peak에서 단일

벽 탄소나노튜브의 전형적인 특징인 이중 peak이 나타나는 것으로 단일벽 탄소나노튜브가 합성된 것을 확인하였다. 또한 G-line과 D-line의 강도비(I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>)를 비교함으로써 탄소나노튜브의 결정성을 예측할 수 있었다. 514.5 nm의 레이저를 사용하여 라만 분광을 측정하였을 때 50 A와 60 A에서 강도비가 각각 17, 18 정도를 나타내었으며 이로 인해 두 아크 방전 전류 조건에서 비슷한 결정성을 가지는 탄소나노튜브가 합성되는 것을 확인하였다. 그런데 65 A의 경우 강도비가 11 정도로 다른 전류 조건에서보다 낮은 결정성을 보였는데 이는 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 외에 많은 불순물들이 포함되어 D-line peak이 증가하였기 때문이다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 radial breathing mode (RBM)의 측정으로 합성된 단일벽 탄소나노튜브의 직경이 0.9~1.7 nm인 것을 관찰할 수 있었다.

Point source를 이용한 아크 방전법의 경우 자유운동하는 탄소나노튜브가 기판의 위치에 따라 불균일하게 증착되어진다. 그러나 개량된 아크 방전 장비를 이용할 경우 특정 위치에 제작된 슬릿을 통해서만 탄소나노튜브가 통과하여 기판에 증착되므로 기판을 일정한 속도로 왕복 운동시킴으로써 탄소나노튜브를 기판상에 균일하게 증착시킬 수 있다. 기판의 왕복 횟수를 달리하여 탄소나노튜브가 기판에 증착되는지는 시간, 즉 두께를 조절할 수 있다. 기판의 왕복 횟수를 증가시키면 증착되어지는 탄소나노튜브의 양이 증가하게 되고 필름의 두께도 증가하게 된다. 60 A의 아크 방전 전류에서 제작된 탄소나노튜브

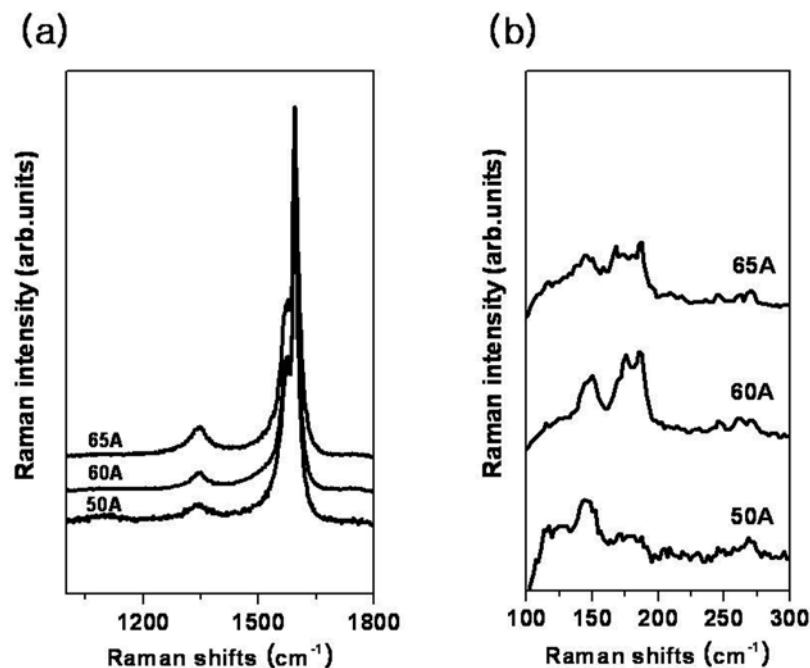


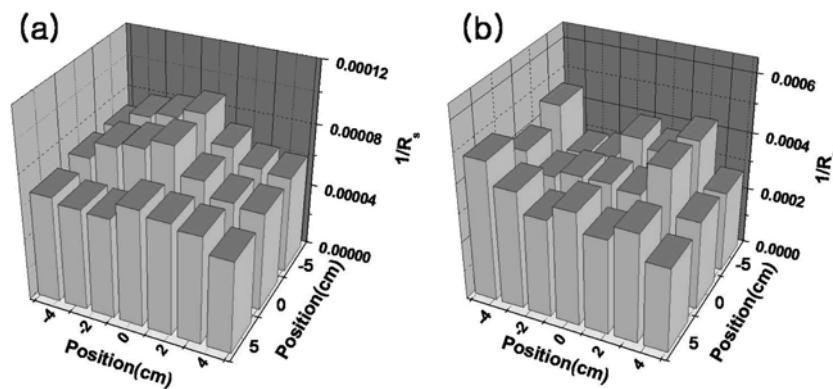
Fig. 4. (a) The Raman spectra of the carbon nanotube films deposited at the arcing current of 50 A, 60 A and 65 A. (b) Show the RBM modes.

**Table 1.** The sheet resistance distribution in a methanol treated carbon nanotube films. The scanning time over the slit is (a) 30 and (b) 40.

(a)							
Unit : $\Omega/\square$							
position(cm)	-4.5	-3	-1.5	0	1.5	3	4.5
-5	16100	15200	11100	11200	11500	17800	21800
0	14300	12400	11900	11100	13700	15700	16200
5	15000	15700	15900	13700	14300	14900	17400

(b)							
position(cm)	-4.5	-3	-1.5	0	1.5	3	4.5
-5	2200	3300	3200	2500	2700	2300	3900
0	2500	3000	2800	2800	2900	2200	3300
5	2100	2500	3000	2600	3100	2700	3500



**Fig. 5.** The uniformity of the deposited carbon nanotube films. The scanning time is (a) 30 and (b) 40.

필름의 면저항은 Table 1에서 보는 바와 같이 기판을 30 회 왕복하였을 경우 평균 면저항 값이 14000  $\Omega/\square$  정도였고, 40회 왕복하였을 경우에는 2800  $\Omega/\square$  정도였다. 면저항의 감소는 기판의 왕복 횟수를 증가함에 따라 탄소나노튜브의 양과 필름의 두께가 증가하는 것을 나타낸다. 제작된 탄소나노튜브 필름의 두께 균일도는 면저항의 균일도로 나타낼 수 있고 기판을 30회 및 40회 왕복했을 때의 필름 균일도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 각각 32%, 26% 정도의 저항 편차 균일성을 가졌다. 이로써 유리 기판상에 균일한 대면적 탄소나노튜브 필름을 point source 인 아크 방전법으로 제작할 수 있음을 보였으나, 아직 균일도를 개선해야 하는 과제가 남아있다.

#### 4. 결 론

아크방전법을 이용하여 in-situ 방법을 통해 기판 위에 탄소나노튜브를 증착할 수 있었다. 기판과의 접착력이 좋지 않은 탄소나노튜브를 메탄올 처리 공정을 통해 기판과의 접촉면적의 증대, 접착력 향상, 튜브간의 van der Waals 결합력을 향상시킴으로써 탄소나노튜브 필름을 제작할 수 있었다. 아크방전법을 이용하여 탄소나노튜브 합성 시 아크

방전 전류가 증가함에 따라 기판 위에 증착되는 밀도가 증가하는 것을 확인하였고 60 A의 전류에서 가장 좋은 결정성을 보였다. 개량된 아크 방전 장치는 제작된 슬릿을 통해 단일벽 탄소나노튜브가 이동하여 일정한 결정성과 순도를 가지는 필름을 제작할 수 있었다. 기판을 좌우로 왕복시키면서 증착함에 따라 기판 위에 증착되는 탄소나노튜브의 양을 쉽게 조절할 수 있었고 필름으로 제작 시 일정한 두께의 필름을 얻을 수 있었다. 제작된 탄소나노튜브 필름은 면저항 측정 시 기판상에서 30%정도의 저항 편차를 보였고 대면적 탄소나노튜브 필름으로의 활용이 가능함을 원리적으로 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국가지정연구실사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds.), Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer, Berlin (2001).

2. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Applied Physics Letters*, **73**, 2447 (1998).
3. T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer, *Nano Letters*, **4**, 35 (2004).
4. Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A. G. Rinzler, *Science*, **305**, 1273 (2004).
5. S. H. Shiau, C. W. Liu, C. Gau, B. T. Dai, *Nanotechnology*, **19**, (2008).
6. N. F. Anglada, M. kaempgen, V. Skakalova, U. D. Weglikowska, S. Roth, *Diamond and Related Materials*, **13**, 256 (2004).
7. J. Li, W. Lei, X. Zhang, X. zhou, Q. Wang, Y. Zhang, B. Wang, *Applied Surface Science*, **220**, 96 (2003).
8. L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner, *Nano Letters*, **4**, 2513 (2004).
9. M. A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers, *Nano Letters*, **4**, 1643 (2004).
10. C. Liu, H. T. Cong, F. Li, P. H. Tan, H. M. Cheng, K. Lu, B. L. Zhou, *Carbon*, **37**, 1865 (1999).
11. B. P. Tarasov, V. E. Muradyan, Y. M. Shul'ga, E. P. Krinichnaya, N. S. Kuyunko, O. N. Efimov, E. D. Obraztsova, D. V. Schur, J. P. Maehlen, V. A. Yartys, H. J. Lai, *Carbon*, **41**, 1357 (2003).
12. Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Shang, S. Iijima, S. Zhou, K. T. Yue, S. Zhang, *Carbon*, **37**, 1449 (1999).
13. E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, R. C. Haddon, *J. AM. CHEM. SOC.*, **127**, 5990 (2005).