

열 화학기상증착법을 이용한 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브의 합성

장성원 · 송우석 · 김유석 · 김성환 · 박상은 · 박종윤*

성균관대학교 BK21 물리연구단, 에너지과학과, 수원 440-746

(2012년 1월 26일 받음, 2012년 2월 28일 수정, 2012년 2월 29일 확정)

탄소나노튜브는 1차원의 구조에 기인하는 우수한 물리적, 전기적 특성으로 인해 다양한 분야에 응용 가능한 물질로 각광받고 있다. 특히, 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브의 합성은 향상된 특성들을 기대할 수 있으며 다양한 분야로 활용가능하다. 본 연구에서는 열 화학기상증착법을 이용하여 합성과정에서 촉매층의 두께, 아세틸렌 가스의 주입량, 합성온도의 변화가 탄소나노튜브의 길이와 직경에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 위와 같은 조건에서의 촉매의 구조변화에 초점을 두어 이러한 현상을 이해하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 합성조건을 최적화하여 수백 μm 길이의 결정성이 우수한 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브를 합성하였다.

주제어 : 단일벽 탄소나노튜브, 열 화학기상증착법, 라만 분광법

I. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes)는 벌집모양(honey-comb)의 sp^2 혼성(hybridization) 탄소원자가 원통형 구조로 결합 되어있는 물질로써 우수한 물리적 특성으로 인해 다양한 연구가 진행되고 있는 물질이다 [1]. 보고된 탄소나노튜브의 물리적 특성들을 살펴보면, 강철 보다 10~100 배 견고할 뿐만 아니라 영률과 탄성률은 각각 1.8, 1.3 TPa에 달하는 매우 뛰어난 기계적 강도를 지닌 물질이며, 일반 재료에서는 찾아보기 힘들게 직경이 나노 크기인 반면 길이는 수 μm 에서 수 mm까지 길어 길이 대 직경의 비(aspect ratio)가 수만이 넘기 때문에 기존 물질보다 강한 전기장을 갖는 전계방출(field emission) 효과를 나타낸다. 또한 구리 이상의 전기전도도(electrical conductivity), 다이아몬드의 2배에 이르는 열전도도(thermal conductivity)와 대기에서 750°C까지 열적 안정성을 지닌 물질이다. 따라서 전계방출 소자(field emitter) [2,3], 전계효과 트랜지스터(field-effect transistors) [4], 박막 트랜지스터(thin-film transistors) [5], 논리게이트(logic gates) [5], 태양전지(solar cell) [6], 나노소자, 다양한 가스 검출을 위한 고감도 센서 [7], 고분자/탄소나노튜브의 고기능 복합체 [8] 등 다양한 분

야에서 탄소나노튜브를 응용하기 위한 연구가 활발히 전개되고 있다. 그 중에서도 탄소나노튜브는 열적 안정성과 우수한 기계적 강도로 인해 탄소나노튜브 섬유 및 나노복합체의 소재로서 큰 기대를 모으는 나노 소재 중 하나이다. 특히, 수백 μm 이상의 길이로 수직성장된 탄소나노튜브의 합성은 길이 대 직경의 비가 비약적으로 증가하여 앞서 언급한 분야의 활용이 더욱 유리하다. 하지만 단일벽 탄소나노튜브의 경우, 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes) 비해 대량생산 측면에서의 한계로 인해 응용에 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 열 화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition)을 이용하여 합성과정에서 촉매층의 두께, 아세틸렌 가스의 주입량, 합성온도의 변화가 탄소나노튜브의 길이와 직경에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 위와 같은 조건에서의 촉매의 구조변화에 초점을 두어 이러한 현상을 이해하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 합성 조건을 최적화하여 수백 μm 길이의 결정성이 우수한 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브를 합성하였다.

* [전자우편] cypark@skku.edu

II. 실험방법

탄소나노튜브의 합성에 사용할 기판은 직류 마그네트론 스퍼터(DC magnetron sputter)를 이용하여 제작되었다. 이때, 챔버(chamber) 내부의 압력을 3×10^{-6} Torr로 유지한 후, 아르곤(Ar)을 주입하여 3×10^{-2} Torr의 압력에서 4 W의 플라즈마 출력으로 상온에서 증착하였다. n형 실리콘(Si) (001) 기판 위에 알루미늄(Al)을 15 nm 두께로 증착 후, Al/Si(001) 기판을 대기에서 650°C의 온도로 10분간 열적산화과정(thermal oxidation process)을 통해 산화알루미늄(Al_2O_3)막을 형성시켰다. 촉매 금속인 철(Fe) 역시 위와 같은 조건의 직류 마그네트론 스퍼터를 이용하여 1~10 nm 두께로 증착하였다. 위의 구조에서 버퍼층(buffer layer)으로 사용된 Al_2O_3 는 철과 실리콘 사이의 반응으로 발생하는 철-실리사이드(silicide)의 형성을 억제하는 역할을 할 뿐만 아니라, TiO_2 나 TiN을 버퍼층으로 사용하는 경우에 비하여 촉매금속으로 사용한 철의 열처리 후 뭉치는 현상(agglomeration)이 감소하여, 직경이 작은 탄소나

노튜브를 합성하는데 도움을 준다고 보고된 바 있다 [9–12]. 이렇게 준비된 기판에 열 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 합성 과정 중 캐리어 가스(carrier gas)인 수소(H_2)와 아르곤(Ar)을 각각 1,000 sccm 주입하였고, 500 torr의 압력에서 진행되었다. 탄소 공급원의 주입양에 따라 합성되는 탄소나노튜브의 변화를 관찰하기 위해 아세틸렌(C_2H_2)을 10부터 100 sccm까지 변화시켜 주입하며 합성하였다. 또한 합성온도에 따라 합성된 탄소나노튜브의 특성들을 비교하기 위해 합성온도를 700~850°C까지 변화시켰다.

III. 결과 및 고찰

첫 번째로 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브의 최적화된 합성을 위해 촉매층의 조건을 확립하였다. 일반적으로 수직 정렬된 탄소나노튜브는 촉매의 밀도가 높고 크기가 균일할 경우, 탄소나노튜브 간의 반데르발스 힘(Van der

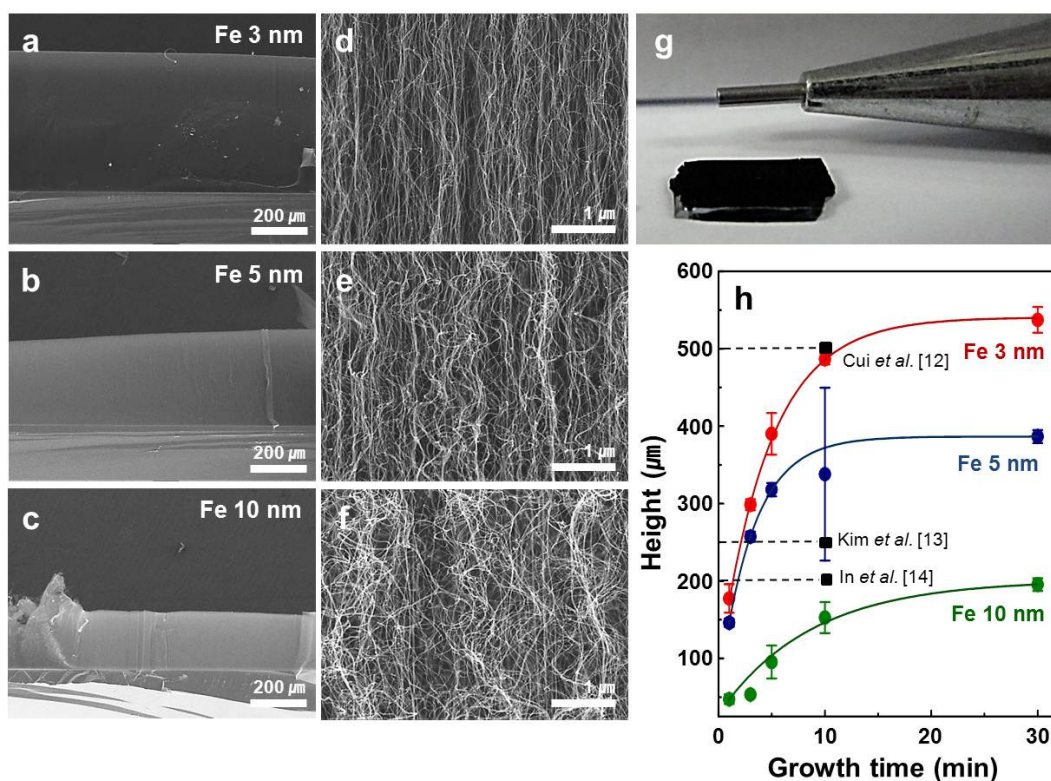


Figure 1. FE-SEM images of the vertically aligned CNTs using different Fe catalyst thickness of (a) 3, (b) 5, and (c) 10 nm. (d–f) High magnification images of (a–c), respectively. (g) A photograph for (a). (h) The height of synthesized CNTs as a function of growth time.

Waals force)에 의해 수직으로 성장하는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 산화알루미늄 층 위에 철 촉매를 각각 1, 3, 5, 10 nm의 두께로 증착시킨 후 탄소나노튜브의 합성을 수행하였다 (성장온도 : 750°C, 성장시간 : 10분, 성장 압력 : 500 torr). 그 결과, 철 촉매를 1 nm 두께로 증착한 경우, 수직 정렬된 탄소나노튜브가 균일하게 합성되지 않는 것을 관측할 수 있었다. Fig. 1에서 증착된 철 촉매의 두께가 3, 5, 10 nm인 기판의 합성 결과를 비교해 보면, 증착된 철 촉매의 두께가 얇을수록 탄소나노튜브의 길이가 길고 수직으로 매우 잘 정렬 되어있는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 1a~f). Fig. 1g에서 철 촉매가 3 nm 두께로 증착된 가장 길게 합성된 탄소나노튜브의 실제 사진을 보면, 전 면적에 고르게 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성된 것을 확인할 수 있다. 각각의 기판에 대해 성장시간을 변화시켜(1, 3, 5, 10, 30분) 합성한 결과, 모든 기판에서 합성시간이 10분을 지나며 성장속도가 급격하게 감소하여 합성시간이 30분인 경우 성장이 멈춘 것을 확인할 수 있었다. 철 촉매를 3 nm의 두께로 증착시킨 기판의 경우 10 분 동안 합성된 탄소나노튜브의 길이가 486 μm 인 것을 확인할 수 있었

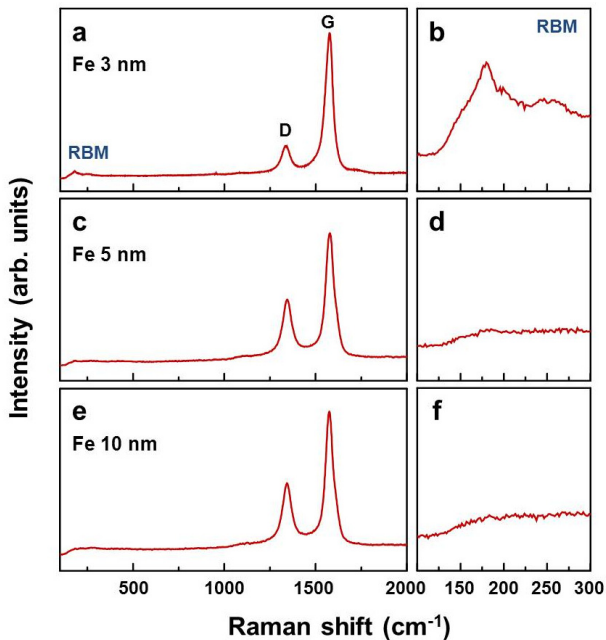


Figure 2. Raman overview and RBM spectra recorded from Raman spectroscopy with an excitation wavelength of 633 nm of the vertically aligned carbon nanotubes synthesized using (a, b) 3 nm, (c, d) 5 nm, (e, f) 10 nm thick Fe catalyst, respectively.

다. 이러한 결과는 보고된 다른 결과와 비교했을 때, 합성된 길이 측면에서 경쟁력 있는 결과라 할 수 있다 (Fig. 1h) [13–15].

수직 정렬된 탄소나노튜브의 결정성과 단일벽 탄소나노튜브의 유무 등을 조사하기 위해 라만 분광법(Raman spectroscopy) 분석을 수행하였다. 사용된 레이저의 파장은 632.8 nm를 이용하였다. 일반적으로 라만 분광법 분석을 통해 탄소나노튜브의 종류, 직경, 전기적 특성(금속성 또는 반도체성) 및 그 결정성을 손쉽게 확인해 볼 수 있다 [15, 16]. Fig. 2a, c, e에서 탄소나노튜브의 흑연화(graphitization)를 반영하는 G-band ($\sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$)와 결함(defect)이나 무질서(disorder) 상태를 확인할 수 있는 D-band ($\sim 1,535 \text{ cm}^{-1}$)의 세기(intensity) 비율을 통해 합성된 탄소나노튜브의 결정성을 확인할 수 있다 [16,17]. 철 촉매가 3 nm의 두께로 증착된 Fig. 2a의 경우가 G-band와 D-band의 세기 비율(I_G/I_D)이 큰 것으로 미루어 우수한 결정성의 탄소나노튜브가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 (b, d, f)의 100 \sim 300 cm^{-1} 에서 나타나는 radial breathing mode (RBM)가 철 촉매가 3 nm 증착된 경우 나타나는 것으로 미루어 단일벽 탄소나노튜브가 합성되었고, 철 촉매가 5, 10 nm 증착된 경우 다중벽 탄소나노튜브가 합성되었음을 알 수 있다. 단일벽 탄소나노튜브는 전기적인 특성이 매우 우수해 전극 혹은 여러 소자로의 응용이 가능하나 앞서 언급된 바와 같이 다중벽 탄소나노튜브에 비해 합성되는 조건이 까다롭고 합성되는 양 또한 매우 적어 응용 측면에서 어려운 단점을 지닌다. 수백 μm 길이의 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브가 짧은 시간에 합성될 경우 단일벽 탄소나노튜브의 대량생산과 응용가능성을 향상시킬 수 있으리라 기대한다.

증착된 철 촉매의 두께에 따라 합성된 탄소나노튜브의 직경 및 길이가 다른 이유를 조사하기 위해 철 촉매가 증착되지 않은 기판과 3, 5, 10 nm 두께로 증착된 기판의 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. 탄소나노튜브의 합성 과정에서 탄소공급원을 주입하기 직전의 상황과 유사한 촉매구조를 제작하기 위해 750°C의 온도에서 수소(H_2)와 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 1 분간 열처리 하였다. Fig. 3은 열처리 과정을 거친 후 기판의 주사전자현미경 사진과 촉매층의 구조와 탄소나노튜브의 합성간의 관계를 나타내는 모식도이다. 증착된 철 촉매의 두께가 증가할수록 철 입자의 크기가 커지는 양상을 확인할 수 있다. 또한 철 촉매가 3 nm 두께로 증착된 경우 가장 균일하고 작은 크기의 철 입자

들이 고르게 분포해 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 우리는 다음과 같이 탄소나노튜브가 합성되었

을 것이라 유추하였다. 철 촉매가 1 nm 두께로 증착된 경우는 형성된 철 입자의 밀도가 매우 낮기 때문에 전 면적에 균일하게 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성되지 않은 것으로 생각된다. 또한 철 촉매가 5, 10 nm의 두께로 증착된 경우는 형성된 철 입자의 크기가 매우 커 다중벽 탄소나노튜브가 합성되고 응집현상에 의해 밀도가 균일하지 않아 상대적으로 반데르 발스힘에 의한 수직 정렬이 원활하지 않았을 것이라 예상된다. 하지만 철 촉매가 3 nm의 두께로 증착된 경우는 형성된 철 입자의 크기가 작고 밀도가 균일하기 때문에 강한 반데르 발스힘으로 길이가 긴 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브가 합성되었으리라 추측할 수 있다.

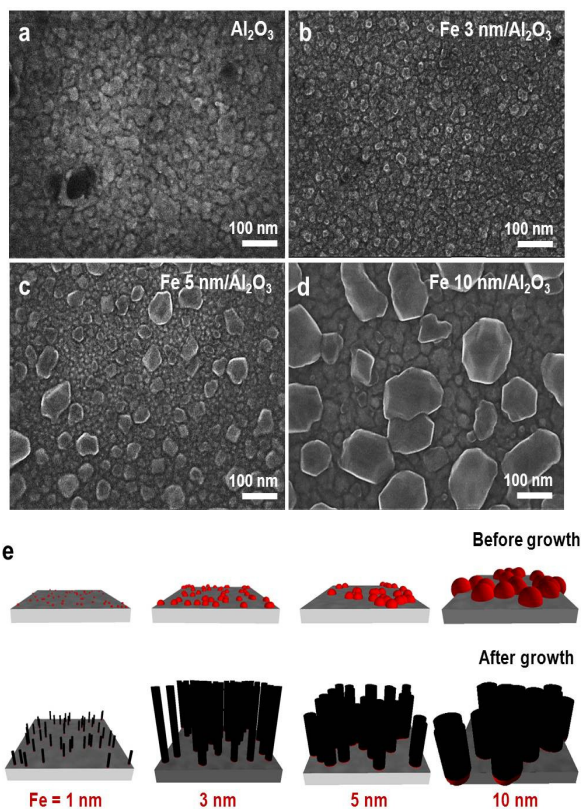


Figure 3. (a–d) FE–SEM images of the Al₂O₃ and Fe (3, 5, 10 nm)/Al₂O₃/Si(001) substrate annealed at 750°C with Ar/H₂ mixture for 10 min and (e) a schematic illustration of relationship between the formation of Fe particles and growth of carbon nanotubes as a function of the thickness of Fe catalyst.

다음으로 탄소나노튜브의 합성에 영향을 미치는 변수 중, 탄소공급원의 유입량이 탄소나노튜브의 합성에 미치는 영향을 조사하기 위해 철 촉매의 두께와 온도는 각각 3 nm, 750°C로 고정하고 아세틸렌 가스의 주입 양을 각각 10, 20, 50, 100 sccm으로 변화시켜 합성을 진행하였다. Fig. 4a~d의 주사전자현미경 관측결과, 모든 경우 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성되었으며 아세틸렌 가스를 20 sccm 주입하였을 경우 길이가 가장 긴 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4e~h의 라만 스펙트럼 결과는 아세틸렌 주입량의 변화에 따라 I_D/I_G값이 변하는 양상을 확인할 수 있는데, 아세틸렌 가스의 양이 증가함에 따라 10, 20 sccm일 경우에는 I_D/I_G값의 변화가 크지 않은 반면, 50 sccm으로 증가하면서 I_D/I_G값이 크게 증가하는 양상을 확인할 수 있다. 이는 탄화수소 가스가 과잉공급될 경우 탄소나노튜브의 벽 주변에 비정질 탄소(amorphous carbon)의 흡착이 증가하고 이로 인해 D-band가 증가한 것

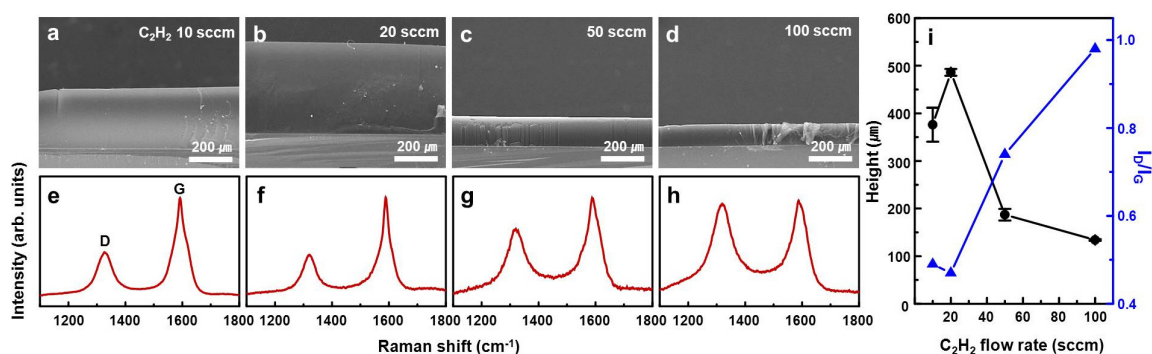


Figure 4. SEM images and Raman spectra of the carbon nanotubes synthesized using C₂H₂ feedstock flow rate of (a, e) 10, (b, f) 20, (c, g) 50, (d, h) 100 sccm, respectively. Raman spectra were recorded at an excitation wavelength of 633 nm. (i) Height and I_D/I_G of the carbon nanotubes as a function of the feedstock flow rate.

이라 예상된다. 주입된 아세틸렌의 양이 20 sccm인 경우에 합성된 탄소나노튜브의 I_D/I_G 값이 0.47로 결정성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다. 아세틸렌의 주입량의 변화에 따른 길이와 I_D/I_G 값의 변화를 Fig. 4i에 나타내었다.

마지막 변수로써, 합성온도의 변화가 탄소나노튜브 합성에 미치는 영향을 조사하기 위해 온도를 700~850°C로 변화시켜 탄소나노튜브를 합성하였다. 다른 조건들은 최적화된 조건을 이용하였다(철 촉매의 두께: 3 nm, 아세틸렌 가스의 양: 20 sccm). Fig. 5a~d는 온도변화에 따라 합성된 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼 결과이다. RBM 피크를 살펴보면, 700°C에서는 관측되지 않다가 750~850°C로 증가할수록 $\sim 190\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크가 관측되는 것을 확인할 수 있다. 직경과 라만 파수(wavenumber)와의 관계식으로부터 합성된 단일벽 탄소나노튜브의 직경은 약 1.1 nm임을 확인할 수 있다 [18]. 이러한 결과는 높은 온도에서 철 촉매의 증발(evaporation)로 인해 철 입자크기의 감소로 설명 가능하다. 또한 온도가 증가할수록 D-band의 상대적인 세기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 상대적으로 고온에서 비정질 탄소의 흡착이 적게 발생한 것으로 생각

된다. Fig. 5e, f는 합성온도의 변화에 따른 탄소나노튜브의 길이와 I_D/I_G 값을 보여준다. 그 결과 모든 경우에서 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성되었고 합성온도가 750 일 경우 가장 길이가 긴 수직 정렬된 탄소나노튜브가 합성됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 촉매의 크기와 밀도 변화와 관련하여 이해할 수 있다. 또한 I_D/I_G 값의 경우, 온도가 증가할수록 점차적으로 감소하여 850°C인 경우 I_D/I_G 비율이 0.15로 매우 우수한 결정성을 갖는 탄소나노튜브가 합성되는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 열 화학기상증착법을 이용하여 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 철 촉매의 증착두께와 탄소공급원인 아세틸렌의 주입량, 합성온도를 변화시켜 실험한 결과, 길고 결정성이 우수한 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브의 최적화된 합성 조건을 확립할 수 있었다. 증착된 철 촉매의 두께가 3 nm이고 주입되는 아세틸렌가스의 양이 20 sccm일 경우 가장 긴 단일벽 탄소나노튜브가 합성되었다. 또한 합성온도의 증가는 탄소나노튜브의 결정성의 향상에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 양질의 수직 정렬된 단일벽 탄소나노튜브를 필요로 하는 다양한 응용분야에 큰 가능성을 제시할 것이라 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계 수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었음(R31-2008-000-10029-0).

참고문헌

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] D. Ferrer, T. Tani, I. Matsuy, G. Zhong, S. Okamoto, and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.* **88**,

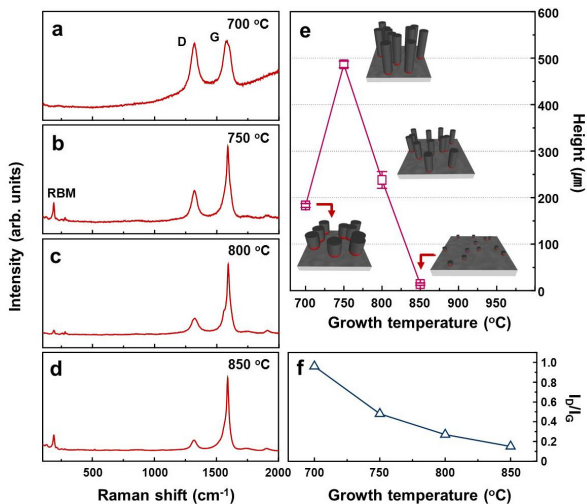


Figure 5. Raman spectra of the vertically aligned carbon nanotubes synthesized at (a) 700, (b) 750, (c) 800, and (d) 850°C respectively. (e) Height of the carbon nanotube as a function of growth temperature, Inset of (e) showing schematic illustration of growth aspect of carbon nanotubes with adjusting growth temperature. (f) I_D/I_G extracted from the Raman spectra as a function of growth temperature.

- 033116 (2006).
- [3] S. Y. Lee, D. H. Ryu, J. Y. Hong, M. H. Yeom, J. H. Yang, W. C. Choi, M. H. Kwon, and C. -Y. Park, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 291 (2007).
- [4] A. Javey, J. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [5] Q. Cao, M. -G. Xia, M. Shim, and J. A. Rogers, *Adv. Funct. Mater* **16**, 2355 (2006).
- [6] J. U. 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, B. Dunn, and J. Electrochem, Soc. **149**, A26 (2002).
- [9] S. Y. Kim, W. Song, M. Kim, C. Jeon, W. Jung, W. C. Choi, and C. -Y. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 075103 (2011).
- [10] W. Song, C. Jeon, Y. S. Kim, Y. T. Kwon, D. S. Jung, S. W. Jang, W. C. Choi, J. S. Park, R. Saito, and C. -Y. Park, *ACS Nano* **4**, 1012 (2010).
- [11] Y. Kim, W. Song, S. Y. Lee, S. Shrestha, C. Jeon, W. C. Choi, M. Kim, and C. -Y. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 085101 (2010).
- [12] W. Song, W. C. Choi, C. Jeon, D. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. S. Shin, C. -Y. Park, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 377 (2007).
- [13] X. Cui, W. Wei, and W. Chen, *Carbon* **48**, 2782 (2010).
- [14] J. B. In, C. P. Grigoropoulos, A. A. Chernov, and A. Noy, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 153102 (2011).
- [15] H. Kim, J. Kang, Y. Kim, B. H. Hong, J. Choi, and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotechnol* **11**, 470 (2011).
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, *Phys. Rep.* **409**, 47 (2005).
- [17] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Nano Lett.* **10**, 751 (2010).
- [18] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).

Synthesis of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition

Sung Won Jang, Wooseok Song, Yooseok Kim, Sung Hwan Kim,
Sangeun Park, and Chong-Yun Park*

BK21 Physics Research Division and Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(Received January 26, 2012, Revised February 28, 2012, Accepted February 29, 2012)

Carbon nanotubes have emerged as a promising material for multifaceted applications, such as composited nanofiber, field effect transistors, field emitters, gas sensors due to their extraordinary electrical and physical properties. In particular, synthesis of vertically aligned carbon nanotubes with a high aspect ratio has recently attracted attention for many applications. However, mass production of high-quality single-walled carbon nanotubes is still remain elusive. In this study, an effect of chemical vapor deposition conditions, including catalyst thickness, feedstock flow rate, and growth temperature, on synthesis of carbon nanotube was systematically investigated.

Keywords : Single-walled carbon nanotubes, Thermal chemical vapor deposition, Raman spectroscopy

* [E-mail] cypark@skku.edu