

## 반응가스 비율에 따른 탄소나노월의 성장특성

### Growth Properties of Carbon nanowall according to the Reaction Gas Ratio

김성윤\* · 강현일\* · 최원석<sup>†</sup> · 정연호\* · 임윤식\*\* · 유영식\*\* · 황현석\*\*\* · 송우창<sup>§</sup>  
(Sung-Yun Kim · Hyunil Kang · Won Seok Choi · Yeun-Ho Joung · Yonnsik Lim ·  
Youngsik Yoo · Hyun Suk Hwang · Woo-Chang Song)

**Abstract** - Graphite electrodes are used for secondary batteries, fuel cells, and super capacitors. Research is underway to increased the reaction area of graphite electrodes used carbon nanotube (CNT) and porous carbon. CNT is limited to device utilization in order to used a metal catalyst by lack of surface area to improve. In contrast carbon nanowall (CNW) is chemically very stable. So this paper, microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system was used to grow carbon nanowall (CNW) on Si substrate with methane (CH<sub>4</sub>) and hydrogen (H<sub>2</sub>) gases. To find the growth properties of CNW according to the reaction gas ratio, we have changed the methane to hydrogen gas ratios (4:1, 2:1, 1:2, and 1:4). The vertical and surficial conditions of the grown CNW according to the gas ratios were characterized by a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Raman spectroscopy measurements showed structure variations.

**Key Words** : Carbon nanowall (CNW), Reaction gas ratio, Growth properties, Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)

#### 1. 서 론

탄소(Carbon)는 4족 원소로서 원자간 결합에 따라 sp<sup>3</sup> 결합으로 구성된 다이아몬드와 sp<sup>2</sup> 결합으로 구성된 흑연으로 크게 구분된다. 이들 구성에 따라 물성이 다른 탄소동소체들이 존재하며 비정질 탄소로 구성된 a-C과 수소가 포함된 a-C:H가 있다. 탄소를 바탕으로 한 나노물질 중 1985년 발견된 풀러렌 (Fullerene)[1]과 탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT)[2-4]가 대표적이며 이를 활용하기 위해서 많은 연구가 진행되었다. 특히 흑연의 한 층이 분리된 형태인 그래핀(Graphene)은 흥미로운 특성을 가지고 있기에 관심의 대상이 되고 있다[5, 6]. 그러나 이들 탄소기반 나노물질은 흥미로운 특성에도 불구하고 현재 효과적으로 상용화된 예를 찾기 어렵다. 그래핀을 수직 성장시킨 2차원 나노구조물을 탄소나노월 (Carbon nanowall; CNW)이라 한다 [7]. CNW는 탄소로만 구성된 물질이기에 화학적으로 매우 안정적이고 촉매 없이 기판위에 직접성장이 가능하다. 또한 그래핀을 수직으로 성장시킨 형태로 그래핀이 가지는 높은 전기전도성과 전자친화도의 장점을 가지며 반응 표면적이

탄소기반 나노물질 중 가장 넓다[8]. 따라서 CNW는 넓은 반응표면적을 필요로 하는 커패시터와 이차전지 등의 전극으로 활용하여 반응도를 향상시켜 소자의 성능을 효과적으로 상승시킬 수 있는 탄소기반 나노물질 중 가장 상용화가 가능한 물질이다.

CNW의 합성에는 많은 공정노하우가 요구되며 합성방식으로는 화학기상증착 (chemical vapor deposition; CVD) 법이 주로 사용된다. 그 중 microwave plasma와 RF (radio frequency) inductively coupled plasma 방식이 대표적이다 [9, 10]. 공정에 따라 CNW의 성장특성이 바뀌기 때문에 각각의 활용분야에 따른 공정조건 최적화가 요구된다. 본 연구에서는 microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 장비를 사용하고 반응가스로 메탄(CH<sub>4</sub>)과 수소(H<sub>2</sub>)를 사용하여 Si 기판위에 CNW를 합성하였다. 반응기내의 가스 주입량을 고정된 (45 sccm) 상태에서 반응가스로 사용한 메탄과 수소가스의 비율을 조절하여 (4:1, 2:1, 1:2, 1:4) CNW의 성장특성을 관찰하였다.

#### 2. 실험방법

CNW 합성은 반응가스로 메탄과 수소를 사용하였고, microwave PECVD (Woosin CryoVac)를 사용하여 p-type Si (100) 기판위에 합성하였다. 기판은 trichloroethylene (TCE), 아세톤, 메탄올, D.I water에서 각각 10분간 초음파 세척 후 D.I water와 10:1의 비율로 희석된 불산 용액에서 45초간 처리하여 실리콘 기판 표면의 자연 산화 막을 제거하였다. 반응기의 진공도를 10<sup>-5</sup> Torr이하까지 배기 후 메탄과 수소의 총 주입량을 45 sccm으로 고정하여 메탄과 수소의 가스 비율을 조절하여 유입시켰다. 이 단계에서는 반응

<sup>†</sup> Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Hanbat National University, Korea

E-mail : wschoi@hanbat.ac.kr

\* Hanbat National University, Korea

\*\* Yeosu Institute of Yechnology, Korea

\*\*\* Seoil University, Korea

§ Kangwon National University, Korea

접수일자 : 2014년 2월 4일

수정일자 : 2014년 9월 23일

최종완료 : 2014년 10월 28일

기 내 진공도를  $10^{-2}$  Torr로 유지시킨 상태에서 온도는  $850^{\circ}\text{C}$ , microwave power는 1000 W, 합성시간은 20분으로 CNW를 합성하였다. 합성 후  $100^{\circ}\text{C}$ 이하까지 반응기 내 진공도를  $10^{-5}$  Torr로 유지하여 냉각시켰다. 본 연구에서는 주입 가스량을 45 sccm로 고정한 상태에서 표 1에 정리된 비율로 메탄과 수소가스 주입량을 달리하여 CNW를 합성하였다. 합성된 CNW의 특성분석을 위해서 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi, S-4800)을 사용하여 CNW의 두께와 표면 상태를 조사하였고, Raman spectroscopy (Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR-800)를 사용하여 구조적인 특성을 분석하였다.

표 1 CNW 합성에 사용된 반응가스 비율

Table 1 Reaction gas ratio for the synthesis of CNWs

Reaction gas (sccm)		Gas ratio
Methane	Hydrogen	
36	9	4:1
30	15	2:1
15	30	1:2
9	36	1:4

### 3. 결과 및 고찰

합성된 CNW의 표면 형상과 미세 구조, 단면의 두께를 관찰하기 위하여 FE-SEM을 사용하였다. 그림 1은 반응가스 비율에 따른 CNW의 FE-SEM 표면 분석을 실시한 사진이다. 4:1 (그림 1(a))과 2:1 (그림 1(b))의 메탄과 수소 비에서 합성된 CNW의 경우 wall 모양을 갖추면서 성장되었다. 4:1로 합성한 CNW는 2:1의 경우 보다 탄소공급량이 많은 영향으로 CNW의 두께가 두꺼웠으며, wall이 밀집되어 성장하였다. 1:2 (그림 1(c))와 1:4 (그림 1(d))에서 합성된 CNW는 wall 모양이 좋지 않았고, 1:4의 경우에는 wall이기 보다는 투박한 rose형태의 모양으로 성장하였다. 이 관찰을 통해 nanowall을 합성하기 위해서는 일정량 이상의 메탄가스의 공급이 필요함을 확인할 수 있다. 즉 본 연구에서 사용한 microwave PECVD 장비의 경우 CNW 성장의 기본이 되는 탄소공급을 위해서는 공급원(메탄가스)이 일정량 이상 ( $\geq 15$  sccm) 요구된다는 것을 실험적으로 확인하였다. 또한 수소가스의 주입량이 증가할수록 밀집도가 낮아지는 경향이 관찰되었다.

그림 2는 가스 비율에 따른 CNW의 단면 SEM 이미지이며, 이를 바탕으로 측정된 CNW의 길이를 그림 3에 정리하였다. 표면 SEM 결과와 유사하게 CNW 합성시의 메탄과 수소가스 비율 4:1 (그림 2(a))와 2:1 (그림 2(b))의 경우 1.5와 1.2  $\mu\text{m}$ 의 길이로 균일하게 수직 성장된 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해 1:2와 1:4의 경우 약 0.7, 0.25  $\mu\text{m}$ 의 길이로 잘 합성되지 않았다. 이 관찰을 통해서 수소가스량이 증가할수록 CNW 길이는 선형적으로 감소하고, 균일하게 성장하지 않는 것을 확인하였다. 이는 수소가스량 증가에 따른 CNW의 플라즈마 에칭에 의한 영향으로 판단된다.

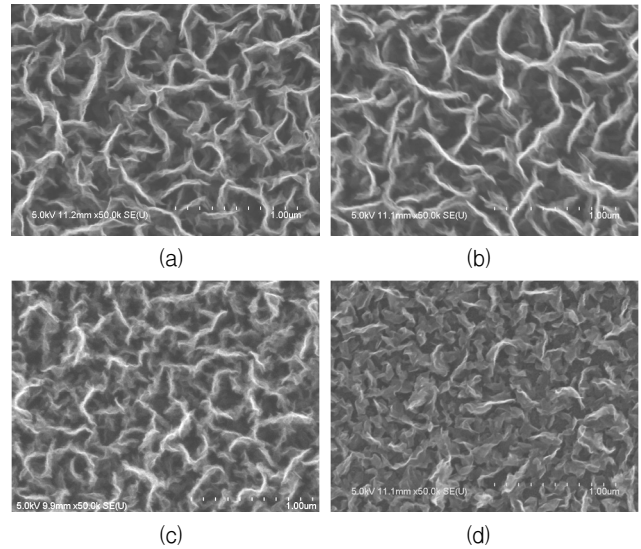


그림 1 메탄과 수소가스 비율에 따른 CNW의 표면 SEM 이미지, (a) 4:1, (b) 2:1, (c) 1:2, (d) 1:4

Fig. 1 Surficial SEM images of CNW according to the methane to hydrogen gas ratio, (a) 4:1, (b) 2:1, (c) 1:2, and (d) 1:4

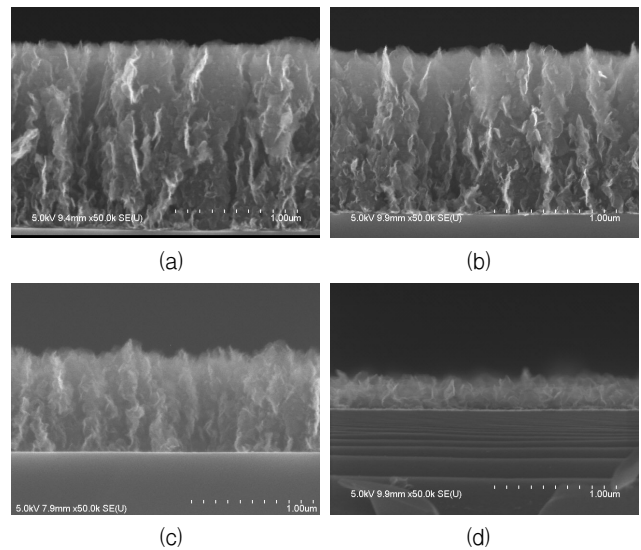


그림 2 메탄과 수소가스 비율에 따른 CNW의 단면 SEM 이미지, (a) 4:1, (b) 2:1, (c) 1:2, (d) 1:4

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of CNW according to the methane to hydrogen gas ratio, (a) 4:1, (b) 2:1, (c) 1:2, and (d) 1:4

그림 4(a)는 가스 비에 따라 합성된 CNW의 Raman 스펙트럼을 정리한 그림이며, D 피크와 G 피크의 강도 비  $I_D/I_G$ 를 그림 4(b)에 정리하였다. Raman 스펙트럼은 메탄가스 비율이 높은 4:1과 2:1의 경우와 수소가스 비율이 높은 1:2와 1:4의 과형으로 크게 구분되며 두 스펙트럼 각각이 서로 유사한 형태를 나타내었다.

메탄가스 비율이 높은 경우 (4:1과 2:1) D 피크와 G 피크의 강도가 강했으며 2:1에서 합성된 CNW가 4:1에서 합성된

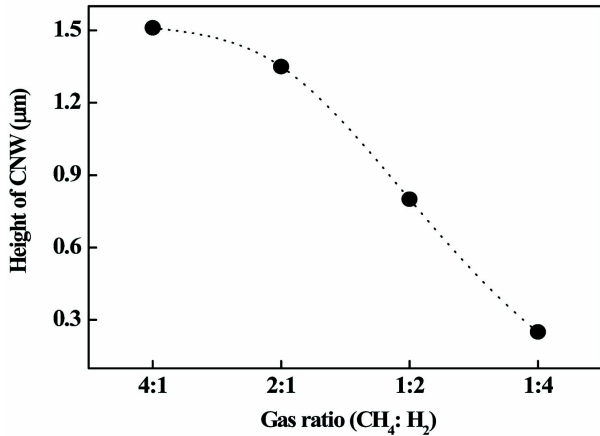


그림 3 메탄과 수소가스 비율에 따른 CNW의 길이  
 Fig. 3 Height of CNW according to the methane to hydrogen gas ratio

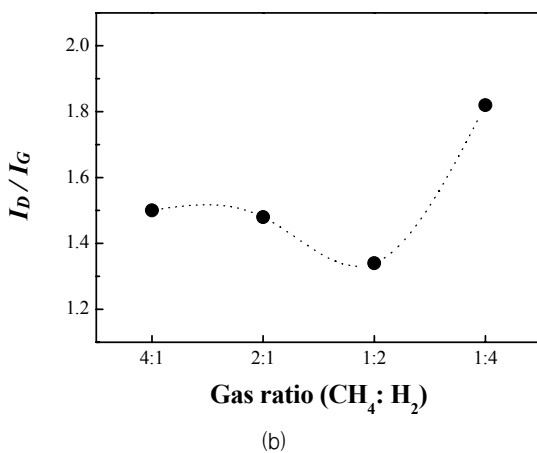
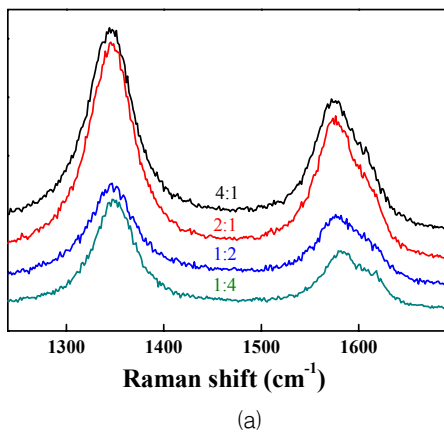


그림 4 메탄과 수소가스 비율에 따른 CNW의 Raman 분석,  
 (a) Raman 스펙트라, (b)  $I_D/I_G$  비  
 Fig. 4 Raman analysis of CNW according to the methane to hydrogen gas ratio, (a) Raman spectra, (b)  $I_D/I_G$  ratio

CNW보다 조금 더 강도가 높았다. 그러나  $I_D/I_G$ 는 1.5와 1.48로 큰 차이가 없었다. Raman 결과 또한 앞서 SEM 분

석을 통해 확인하였듯이 CNW이 잘 성장하는 가스 비율에서 (4:1과 2:1) 일반적인 CNW의 Raman 스펙트럼을 나타내는 것을 확인하였다[10]. 이에 반해 수소가스 비율이 높은 경우 (1:2와 1:4) D 피크와 G 피크의 강도가 이전의 CNW (4:1과 2:1) 보다 많이 약했으며 상대적으로 1:4에서 합성된 CNW의 D 피크가 1:2에서 합성된 CNW보다 강했다.  $I_D/I_G$  또한 1:2는 1.3으로 낮았지만 1:4의 CNW는 1.8로 다른 비율의 CNW보다 크게 높았다. 이는 수소가스의 증가로 인하여 CNW의 기본 구성물질인 탄소공급의 감소로 많은 결함(defect)이 발생하였기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 microwave PECVD 장비를 사용하여 반응기내의 가스 주입량을 45 sccm으로 고정된 상태에서 메탄과 수소가스의 비를 조절하여 CNW의 성장변화를 관찰하였다. 본 실험에 사용된 PECVD 장비로 CNW 성장을 위하여 공급원(메탄가스)이 일정량 이상 ( $\geq 15$  sccm) 필요하다는 것을 확인하였다. FE-SEM 평면과 단면 이미지 분석을 통해 수소가스의 비율이 증가할수록 CNW의 밀집도가 낮아지고 성장물이 감소하는 것을 확인하였다. Raman 분석을 통해 메탄가스 함량이 줄고 수소가스가 증가할수록 D 피크와 G 피크의 세기가 감소하고 결함이 발생하는 것을 확인하였다.

결과적으로 메탄과 수소가스 비가 CNW의 성장에 많은 영향을 미치는 것을 확인하였고, 특히 수소가스 비율이 증가함에 따라 CNW의 성장물이 감소하고 결함이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 CNW를 전기전자소자의 전극으로 활용하기 위하여 메탄과 수소가스를 반응가스로 사용하여 PECVD 방식으로 CNW를 합성하는 경우 메탄가스에 비해 수소가스 주입량이 많으면 수소 플라즈마 에칭에 의해 합성이 잘되지 않으므로 메탄가스를 수소가스에 비해 2배 이상 주입하는 것이 CNW 성장에 도움이 된다는 것을 실험적으로 확인하였다.

#### References

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," Nature, Vol.318, pp.162-163, 1985.
- [2] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomimek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire," Science, Vol.269, pp.1550-1553, 1995.
- [3] A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, G.L. Hornyak, K.M. Jones, and M.J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes," Nature, Vol.386, pp.377-379, 1997.
- [4] G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, and C.R. Martin, "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production," Nature, Vol.393, pp.346-349, 1998.
- [5] A.S. Mayorov, D.C. Elias, M. Mucha-Kruczynski,

R.V. Gorbachev, T. Tudorovskiy, A. Zhukov, S.V. Morozov, M.I. Katsnelson, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, "Interaction-Driven Spectrum Reconstruction in Bilayer Graphene," Science, Vol.333, pp.860-863, 2011.

- [6] M.J. Allen, V.C. Tung, and R.B. Kaner, "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene," Chem. Rev., Vol.110, pp.132-145, 2010.
- [7] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen, "Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," Adv. Mater., Vol.14, pp.64-67, 2002.
- [8] M. Hiramatsu and M. Hori, "Carbon Nanowalls : Synthesis and Emerging Applications," Springer-Verlag/Wien, 2010.
- [9] S.Y. Kim, Y.H. Joung, and W.S. Choi, "Growth properties of carbon nanowalls on glass substrates by a microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," Jpn. J. Appl. Phys., Vol.53, pp.05FD09-05FD09-5, 2014.
- [10] S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai, "Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., Vol.97, pp.104320-104320-5, 2005.

저 자 소 개



**김성운 (金成潤)**

2009년 한밭대학교 전기공학과 졸업,  
2014년 한밭대학교 대학원 전기공학과  
졸업(석사)  
Tel : 042-821-1624  
Fax : 042-821-1088  
E-mail : me301012@hanbat.ac.kr



**강현일 (姜賢一)**

2001년 성균관대 전기전자 및 컴퓨터 공  
학과 졸업, 2003년 성균관대 전기전자공  
학과 졸업(석사), 2007년 성균관대 전기  
전자공학과 졸업(박사), 2007~2008 성균관  
대 정보통신공학부 연구교수, 2009~2011  
서울메트로 전문위원, 2011년~현재 한밭대  
학교 정보기술대학 전기공학과 조교수  
Tel : 042-821-1091  
Fax : 042-821-1088  
E-mail : hikang@hanbat.ac.kr



**최원석 (崔源錫)**

1998년 성균관대 전기공학과 졸업, 2001  
년 성균관대 대학원 전기전자 및 컴퓨터  
공학과 졸업(석사), 2006년 성균관대 대  
학원 전기전자 및 컴퓨터공학과 졸업(박  
사), 2006년~2007년 플라즈마 응용 표면  
기술연구센터 박사후연구원, 2007년~현  
재 한밭대학교 정보기술대학 전기공학과  
부교수  
Tel : 042-821-1754  
Fax : 042-821-1088  
E-mail : wschoi@hanbat.ac.kr



**정연호 (鄭年皓)**

1995년 성균관대 전기공학과 졸업, 1997  
년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(석  
사), 2003년 Georgia Institute of  
Technology ECE 졸업(박사), 2005년~  
2010년 CardioMEMS 책임연구원, 2010  
년~현재 한밭대학교 정보기술대학 전자  
제어공학과 부교수  
Tel : 042-821-11664  
Fax : 042-821-1164  
E-mail : yhjyoung@hanbat.ac.kr



**임윤식 (林潤植)**

1991년 성균관대 전기공학과 졸업, 1993  
년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(석  
사), 1998년 성균관대 대학원 전기전자  
및 컴퓨터공학과 졸업(박사), 1993년 에  
너지관리공단 근무, 1998년~현재 여주대  
학교 방송제작과 부교수  
Tel : 031-880-5196  
Fax : 031-880-5113  
E-mail : elecys@yit.ac.kr



**유영식 (兪榮植)**

1993년 성균관대 대학원 전기공학과 졸  
업(석사), 1999년 성균관대 대학원 전기  
전자 및 컴퓨터공학과 졸업(박사), 1993년  
~현재 여주대학교 전기과 교수  
Tel : 031-880-5190  
Fax : 031-880-5113  
E-mail : steelman@yit.ac.kr



**황 현 석 (黃炫皙)**

1995년 성균관대 전기공학과 졸업, 1997년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(석사), 성균관대 대학원 전기전자 및 컴퓨터공학과 졸업(박사), 2009년~현재 서일대학교 전기과 조교수

Tel : 02-490-7256

Fax : 02-490-7803

E-mail : konae@seoil.ac.kr



**송 우 창 (宋禹昌)**

1990년 성균관대 전기공학과 졸업, 1992년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(석사), 2001년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(박사), 2010년~현재 강원대학교 공학대학 전기공학과 조교수

Tel : 033-570-6348

Fax : 033-574-7270

E-mail : wcsong@kangwon.ac.kr