

## 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브의 성장에 미치는 암모니아 가스의 영향

이동구<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 금오공과대학교 정보나노소재공학전공

### Effect of Ammonia Gas on Growth of Chemically Vapor-Deposited Carbon Nanotubes

Dong-Gu Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Information and Nano Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received February 18, 2010; Revised April 12, 2010; Accepted April 20, 2010)

**Abstract:** Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by Fe-catalytic chemical vapor deposition (CVD) method about 800°C. The influence of process parameters such as pretreatment conditions, gas flow ratio, processing time, etc on the growth of CNTs was investigated by field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy. Ammonia was added to acetylene source gas before and during the CNT growth. Different types of CNTs formed depending upon the processing condition. It was found that ammonia prevented amorphous carbons from adsorbing to the outer wall of CNT, resulting in purification of CNTs during CNT growth.

**Keywords:** Ammonia, Carbon nanotube, Catalytic CVD, Fe catalyst

#### 1. 서 론

탄소나노튜브는 높은 기계적 강도, 나노 사이즈의 직경과 큰 aspect ratio [1], 뛰어난 전기 전도도 [2], 열적·화학적 안정성 [3] 등의 우수한 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그로 인해 향후 화질특성이 우수한 FED (field emission display)에서의 에미터 재료로 활용하기 위한 연구 [4,5]가 활발하며 그 외에도 2차 전지 전극 [6] 및 연료전지에 응용 [7], 초 미세반도체 소자로의 응용 [8] 등 많은 곳에 응용될 수 있는 가능성을 가지고 있다. 탄소 나노튜브를 합성하기 위한 방법으로는 전기방전법 (arc discharge) [9], 레이저 증착법 (laser ablation) [10], 플라즈마 화학기상증착법 (plasma-enhanced chemical vapor deposition)

[11,12], 열화학기상증착법 [12-16] 등 여러 방법들이 있다. 앞서 언급한 전기방전법이나 레이저증착법에 의해 합성된 탄소 나노튜브는 우수한 결정성을 갖는 장점이 있으나 기관에서의 성장이 불가능하고 특히 전기방전법은 플러린, 탄소 나노입자 등의 불순물이 다량 혼합되어 있어 FED emitter로서의 응용이 어려운 단점이 있다. 이에 비해 화학기상증착법으로 탄소 나노튜브를 성장시킬 경우에는 촉매금속의 입자크기를 조절하여 탄소나노튜브의 직경을 조절할 수 있고 탄소 나노입자와 같은 불순물이 거의 없어 정제과정이 필요 없으며, 또한 성장조건의 용이성, 저온합성, 기관 위에 수직으로 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 화학기상증착법에서의 탄소나노튜브의 수직 배향에 대한 원인은 촉매입자의 밀도와 CNTs의 성장속도 등과 관계있다고 보고 [15]되어 있다.

a. Corresponding author; dglee@kumoh.ac.kr

고밀도의 탄소나노튜브를 얻기 위해서는 촉매금속의 입자화 [18,19]가 중요한 것으로 알려지고 있으며 일반적으로 이를 위해 암모니아(NH<sub>3</sub>)가스를 이용한 촉매금속의 전처리 [11,12]나 다공성 기판 [14,17,20]이 이용되고 있다. 탄소 나노튜브의 성장에 있어서 NH<sub>3</sub> 가스분위기의 역할에 대해 대부분의 연구는 분위기 가스가 촉매금속의 표면을 식각하는 효과나 탄소의 과도한 증착을 막아주는 희석가스의 역할 또는 촉매금속 표면의 산화물을 환원시키는 환원제로서의 역할에 주목하고 있다 [11,18].

본 연구에서는 Fe촉매를 이용한 열화학기상증착법에서 전처리 시 NH<sub>3</sub>의 역할 및 탄소나노튜브가 합성되는 동안 NH<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 유량비에 따른 영향에 대해서 알아보았고 또한 성장시간에 따른 탄소 나노튜브의 성장거동을 알아보았다. 성장된 탄소 나노튜브는 주사전자현미경을 이용하여 그 수직배향성, 길이, 직경에 대해서 살펴보고, 라만 분광기 및 투과전자현미경을 이용하여 NH<sub>3</sub> 첨가량에 따른 탄소나노튜브의 결정성과 내부구조를 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 대기압에서 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)가스를 열분해하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브의 성장을 위한 기판으로는 Si(100)을 아세트, 에탄올, 증류수에 순차적으로 각각 10분간 초음파 세척하여 사용하였다. DC magnetron sputter를 이용하여 20, 40 nm의 두께의 Fe촉매금속을 Si기판 위에 증착하였다. 증착을 위한 챔버내의 초기압력은 4×10<sup>-6</sup> Torr이며, 플라즈마 가스로는 불활성 가스인 Ar를 사용하였다. 증착 시 챔버내의 압력은 8×10<sup>-2</sup> Torr이고 플라즈마 전력은 9.5 W (950 V, 0.01 A)를 유지하였다. 촉매 금속이 증착된 Si 기판을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 실험 과정을 그림 1에 대략적으로 나타내었다. 기판을 내경 66 mm의 석영관 반응로에 넣고 로터리 펌프를 이용하여 압력을 20 mTorr로 만든 후 기판의 산화를 막아주기 위해 성장 온도인 800℃까지 Ar 200 sccm (500 mTorr)을 흘려주면서 15℃/min의 속도로 승온시킨다 (그림 1(a)). 이후 같은 온도에서 압력을 1기압상태로 만들고 반응로 내의 가스가 외부로 배기되도록 설치한 다음 NH<sub>3</sub>를 50 sccm 흘려 10분간 전처리 과정을 거치게 된다 (그림 1(b)). 이 후 NH<sub>3</sub>와 반응 가스인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 혼합가스를 10분 동안 흘려 탄소 나노튜브를 합성시킨다 (그림 1(c)). 합성이 끝나면 NH<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 흐름을

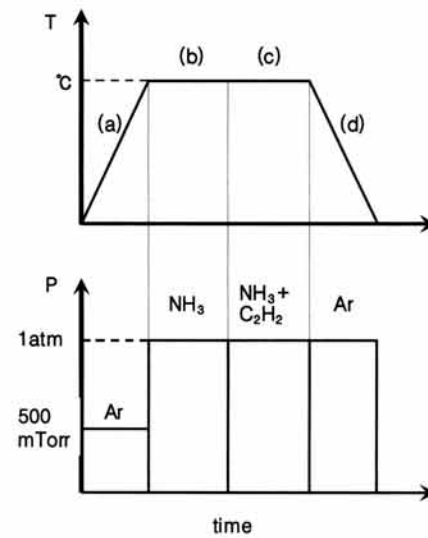


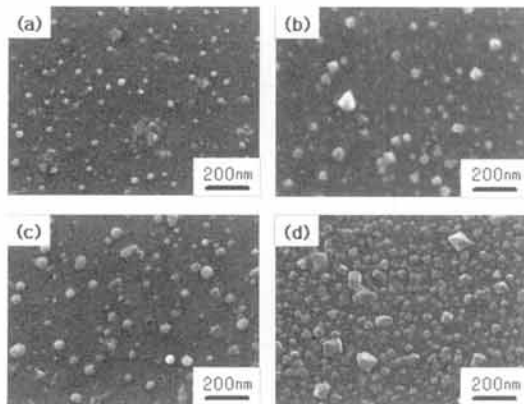
Fig. 1. Schematic diagram of carbon nanotube synthesizing process.

막고 Ar 200 sccm 으로 흘려 주면서 온도를 내려준다 (그림 1(d)). 이러한 기본적인 탄소나노튜브의 합성 실험과정을 바탕으로 NH<sub>3</sub>가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 1) 전처리 유무에 따른 성장특성 고찰, 2) NH<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 유량비 변화 실험, 3) 성장시간 변화에 따른 연구를 수행하였다. Fe 촉매층의 표면형태 및 합성된 탄소나노튜브의 외형 관찰은 주사전자현미경 (FE-SEM : JEOL JSM-7000F)과 투과전자현미경 (HRTEM : HITACHI H-7600, 120 kV)을 이용하였으며, 탄소나노튜브의 구성원소 및 결정성, 불순물의 존재여부 등을 알아보기 위해 Raman 분광 (Renishaw, Invia System) 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전처리 유무에 따른 성장 특성

현재까지의 발표에 의하면 NH<sub>3</sub> 전처리 과정에 의해 촉매금속의 표면 형태가 결정되고 이것에 의해 탄소나노튜브의 합성 경향이 결정 [11,13]된다고 알려져 있지만, 이에 대한 정확한 원리와 개념은 정립되어 있지 않고 열처리에 의한 입자화, NH<sub>3</sub>의 식각 효과 등이 논의되고 있다. 즉, 반응 가스인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 투입 이전에 NH<sub>3</sub> 가스로 인한 촉매금속 표면의 전처리로 인해 나노 사이즈의 입자화된 촉매금속이 형성된다고 보는



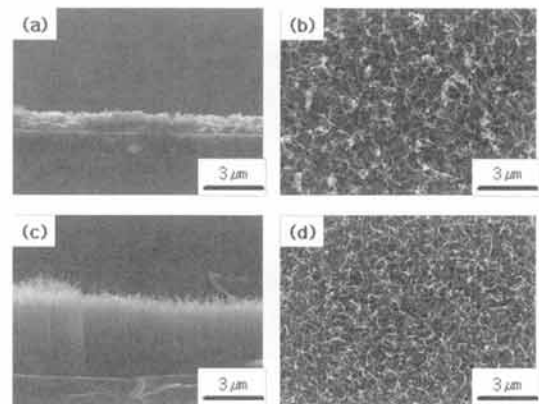
**Fig. 2.** Surface morphologies of sputter-deposited Fe thin films of 20 nm (a),(b) and 40 nm (c),(d) thickness with Ar(a),(c) and  $\text{NH}_3$ (b),(d) heat treatment at  $800^\circ\text{C}$  for 10 minutes.

것이다. 결국, 온도 인자와  $\text{NH}_3$  가스의 영향에 의한 입자화로 생각할 수 있다.

따라서 본 실험에서는  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따른 합성경향의 차이를 알아보기 위해서 각각에 대한 촉매 금속의 표면형태를 FE-SEM을 이용하여 측정하였다. 그림 2(a)는 Fe 20 nm의 촉매금속층에 대해서  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10 분간 Ar 분위기에서 열처리한 사진이고, 그림 2(b)는 그림 2(a)와 같은 조건에서  $\text{NH}_3$  분위기로 열처리한 사진이다.

그림 2(c)는 Fe 40 nm의 촉매 금속층에 대해서  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10 분간 Ar 분위기에서 열처리한 사진이고, 그림 2(d)는 그림 2(c)와 같은 조건에서  $\text{NH}_3$  분위기에서 열처리한 사진이다. 그 결과, Fe 20 nm 와 Fe 40 nm 촉매 금속층 모두 동일한 양상을 관찰할 수 있다. 즉, Ar 분위기에서 열처리만 한 경우보다  $\text{NH}_3$  전처리를 실시한 경우 Fe입자의 밀도가 증가하고 입자의 표면형상이 각형화되면서 특정 결정면들이 발달되는 것이 관찰된다. 이는 Fe물질의 각 결정면마다 원자밀도가 다르기 때문에  $\text{NH}_3$  가스에 의한 식각속도의 차이를 가져다주고 따라서 이로 인해 특정 결정면이 발달하는 것으로 보인다. 또한 탄소나노튜브 성장 시 성장 site의 증가로 인해 밀집성이 우수할 것이라고 예측할 수 있다. 촉매 금속층의 두께에 따른 입자화의 영향을 살펴보면 촉매 금속층이 두꺼운 경우가 촉매금속 층이 얇은 경우보다 입자 크기가 증가됨을 알 수 있었다.

촉매금속의 크기는 탄소나노튜브의 성장과 직경에 직접적으로 영향을 미친다는 사실은 이미 잘 알려져



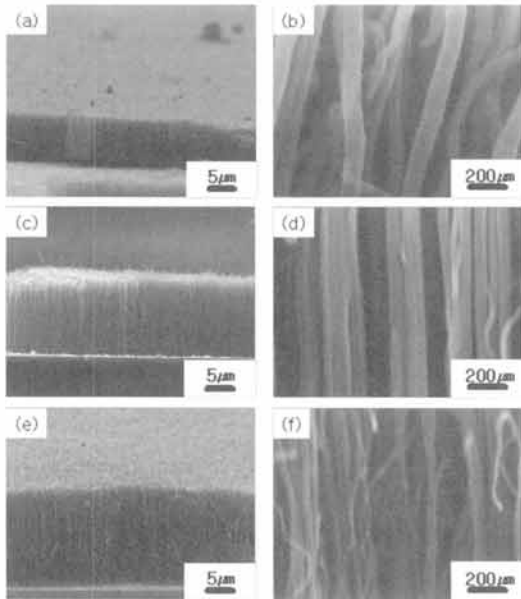
**Fig. 3.** Surface morphologies of CNTs synthesized on 40 nm Fe thin films at  $800^\circ\text{C}$  for 10 minutes (a),(b) without  $\text{NH}_3$  pretreatment and (c),(d) with  $\text{NH}_3$  pretreatment.

있으므로 [18,19]  $\text{NH}_3$  전처리로 인해 고밀도로 형성된 수십 nm의 촉매금속 입자는 탄소나노튜브의 고밀도 수직 성장에 기여할 것으로 기대된다.

그림 3은 Fe 40 nm의 촉매금속층을 동일 조건에서  $\text{NH}_3$  전처리 유무에 따라 합성실험을 수행한 결과이다. 사진에서 보면 전처리 유무에 따라 합성경향은 확실히 다르다는 것을 알 수 있다. 그림 3의 (a), (b)는 Fe 40 nm의 촉매 금속층에 대해서 전처리 없이 대기압 하에서  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2=10 \text{ sccm}:30 \text{ sccm}$ 의 비율로 성장시킨 것이고 그림 3의 (c), (d)는 촉매 금속 층을  $800^\circ\text{C}$ 에서 10 분간  $\text{NH}_3$ 전처리 후에 그림 3(a), (b)와 같은 조건으로 합성한 결과이다. 사진에서 알 수 있듯이  $\text{NH}_3$  전처리 과정이 없는 경우에는 수직배향이 되지 못하고 탄소나노튜브의 밀도도 조밀하지 못함을 알 수 있고,  $\text{NH}_3$  전처리를 실시한 경우에는 입자밀도의 증가로 인해 수직 배향성이 우수한 고밀도의 탄소나노튜브로 합성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 실시한 그림 2의 전처리 유무에 따른 촉매금속의 입자화 관찰 결과와도 잘 부합된다. 따라서  $\text{NH}_3$  전처리는 고밀도의 수직성장된 탄소나노튜브를 합성하는데 결정적인 영향을 미치는 요소임을 알 수 있었다.

### 3.2 가스 유량비 변화에 따른 CNT 합성 결과

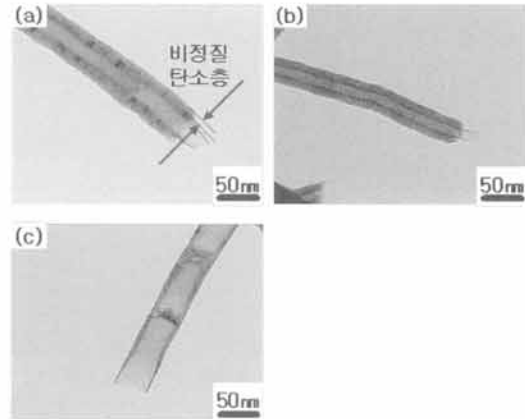
$\text{NH}_3$ 가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 전체 유량 40 sccm으로 고정하고  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  유량비 변화에 대한 변화를 관찰하였다. 그림 4는 촉매금속의 입자화가 끝난 기판에 전체 유량을 40 sccm으로 고정하고  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  유량비를 변화시켜 동일한



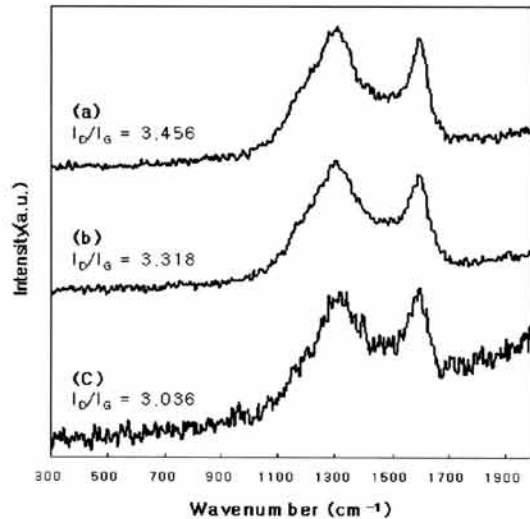
**Fig. 4.** Surface morphology of the CNTs synthesized on 40 nm Fe thin film at 800°C with variation of  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  ratio of (a),(b) 0:40, (c),(d) 10:30, and (e),(f) 20:20 in 40 sccm of total flow.

온도에서 10 분간 성장시킨 탄소나노튜브의 사진이다. 사진에서 탄소나노튜브가 수직 성장된 것처럼 보이나 고배율에서 관찰 결과 구불구불한 형태로 성장되었다는 것과  $\text{NH}_3$  유량이 증가하고  $\text{C}_2\text{H}_2$  유량이 감소할수록 성장된 탄소나노튜브의 길이는 각각 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 19  $\mu\text{m}$  정도로 증가하는 반면, 직경은 100 nm, 70 nm, 50 nm 정도로 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 5의 TEM 관찰에서  $\text{NH}_3$  유량 증가에 따라 탄소나노튜브의 벽두께가 감소한다는 결과와 일치하였다. wall의 두께 감소는 결정화 된 탄소나노튜브 wall의 감소보다는 외부에 덮여있는 비정질 탄소층 감소가 큰 요인이라 할 수 있다. 실제로 모든 조건에서 내부의 결정화 된 탄소나노튜브의 wall 두께는  $\text{NH}_3$  유량에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 이유는 탄소나노튜브 합성 시 투입된  $\text{NH}_3$ 가 원료가스인  $\text{C}_2\text{H}_2$ 로부터 분해된 비정질 탄소의 나노튜브 표면 흡착을 방해하거나 또는 흡착된 비정질탄소를 식각하기 때문으로 사료된다.

그림 6은 성장된 탄소나노튜브의 Raman 분광분석의 결과로 모든 성장 조건에서 탄소나노튜브의 전형적인 D-peak (1350  $\text{cm}^{-1}$ )와 G-peak (1580  $\text{cm}^{-1}$ )이 뚜렷이 나타나고 있다. 일반적으로 알려진 바로 G-peak은 흑연의 2차원적 판을 구성하는 탄소 결합들을 나



**Fig. 5.** TEM images of the grown CNTs on 40 nm Fe thin film with variation of  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  gas ratio of (a) 0:40 sccm, (b) 10:30 sccm, and (c) 20:20 sccm.



**Fig. 6.** Raman spectra of CNTs with variation of  $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$  gas ratio of (a) 0:40 sccm, (b) 10:30 sccm, and (c) 20:20 sccm.

타내고 D-peak은 비정질 탄소나 불순물 탄소 입자 등에 의한 결정결함을 나타낸다고 보고되고 있다[21]. 그림에서 탄소 나노튜브의 결함을 나타내는 D-peak의 강도가 전반적으로 크게 나타나고 있고 상대 강도값인  $I_D/I_G$ 으로 나타내어지는 탄소 나노튜브의 결정성은  $\text{NH}_3$  유량 증가에 따라 점점 감소해 결정성이 증가함을 알 수 있다. 이는 앞서 기술한 FE-SEM 및 TEM 관찰 결과인 탄소 나노튜브 외벽의 비정질 탄소층 존재 및  $\text{NH}_3$ 의 역할과 잘 일치함을 알 수 있다.

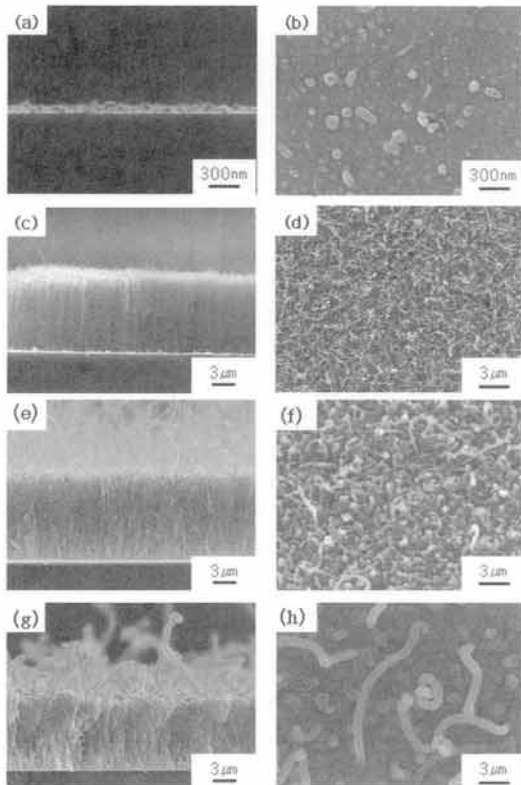


Fig. 7. The morphologies of grown carbon nanotubes on 20 nm Fe thin films as a function of growth time of (a),(b) 1 min, (c),(d) 10 min, (e),(f) 30 min, and (g),(h) 60 min.

### 3.3 합성시간에 따른 CNT 합성 결과

그림 7은 800°C에서 탄소나노튜브의 합성 시간을 1, 10, 30, 60 분으로 변화를 주며 성장한 결과이다. 탄소나노튜브는 1 분을 지나면서부터 성장이 이루어지고 30 분 이상이 되면 길이 방향으로의 성장은 둔화되고, 두께방향으로 두꺼워진다. 이러한 이유는 과포화 아세틸렌에 기인한다고 할 수 있다. 그림 5에서도 알 수 있듯이 아세틸렌이 분해되어 비정질 탄소가 탄소나노튜브의 외벽에 흡착하기 때문에 사료되며 이는 암모니아의 소비로 인한 비정질 카본의 흡착에 의한 것으로 판단된다.

### 4. 결론

본 실험에서는 Fe 촉매를 이용한 열화학기상증착법을 이용하여 전처리 조건변화, 성장 시 주입되는 가

스유량변화, 성장시간 변화를 통해서 탄소나노튜브의 성장거동을 고찰하였다. 성장을 위한 전처리 시 Ar 분위기에서 생성된 입자보다 NH<sub>3</sub>의 전처리에 의해 생성된 입자의 밀도가 조밀하였고 보다 입자의 각형화를 나타내었다. 이는 NH<sub>3</sub>가 촉매금속을 식각하여 입자화를 촉진한다고 판단된다. 또한 NH<sub>3</sub>무처리의 경우는 전처리를 실시한 것에 비해 나노튜브의 밀도, 성장성, 및 수직배향 측면에서 열악하다는 것을 알 수 있었다. 성장 시 주입되는 혼합가스 중 암모니아 유량을 증가시키면서 탄소나노튜브의 성장거동을 관찰한 결과 암모니아 유량이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 길이는 증가하고, 직경은 감소함을 알 수 있었다. 이는 암모니아 가스가 아세틸렌으로부터 열분해된 비정질 탄소가 결정성 탄소나노튜브의 외벽에 흡착을 막거나 또는 비정질 탄소의 식각을 도와준다는 것을 TEM 분석을 통해서 알 수 있었으며, 라만 분석결과 또한 적분 강도비가 감소되어 TEM 분석결과와 일치됨을 알 수 있었다. 또한 합성 시간을 변화시키면서 탄소나노튜브의 성장특성을 검토한 결과 800°C에서 약 1 분이 지나서부터 성장이 이루어지고 30 분 이상에서는 아세틸렌의 과포화로 인해 비정질 탄소가 촉매금속을 덮어버려 길이방향으로의 성장은 둔화되고, 비정질 탄소의 흡착에 의해 직경만 증가한다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 교수연구년제에 의하여 연구된 실적물이며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [3] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [4] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Nature* **391**, 667 (1998).
- [5] D.-G. Lee, M. Yi, H. Jung, W.-S. Seo, J.-W. Park, H.-T. Chun, and N.-J. Koh, *Materials Science Forum* **426-432**, 2297, (2003).
- [6] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekedahl, C. H. Kang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* **386**, 377 (1997).

- [7] J. Lefebvre, M. Radosavljević, and A. T. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3828 (2000).
- [8] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, *Science* **278**, 100 (1997).
- [9] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fisher, *Nature* **388**, 756 (1997).
- [10] 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, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
- [11] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* **282**, 1105 (1998).
- [12] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 830 (2000).
- [13] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 461 (1999).
- [14] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, *Science* **283**, 512 (1999).
- [15] T.-Y. Kim, K.-H. Oh, M.-J. Jung, S.-C. Lee, and K.-R. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **12**, 70 (2003).
- [16] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim, *J. Appl. Phys.* **91**, 3847 (2002).
- [17] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* **274**, 1701 (1996).
- [18] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, and E. Ota, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2477 (1995).
- [19] X. H. Chen, S. Q. Feng, Y. Ding, J. C. Peng, and Z. Z. Chen, *Thin Solid Films* **339**, 6 (1999).
- [20] S. H. Tsai, C. W. Chao, C. L. Lee, and H. C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3462 (1999).
- [21] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, and S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2684 (1997).