

열 CVD 에 의한 탄소나노튜브의 성장 및 구조의 온도 의존성

¹이철진*, ¹손권희, ¹이태재, ¹류승철, ¹최성현, ²유재은
¹군산대학교 전기전자제어공학부, ²일진나노텍(주)
 cjlee@ks.kunsan.ac.kr

Temperature dependence on the growth and structure of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition

¹Cheol Jin Lee*, ¹Kwon Hee Son, ¹Tae Jae Lee, ¹Seung Chul Lyu, ¹Sung Hun Choi, ²Jae Eun Yoo
¹School of Electrical Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701
²Ijjin Nanotech Co., Ltd

Abstract - We have studied the temperature dependence on the growth and structure of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. All the carbon nanotubes have bamboo shaped multiwalled structure with closed tip. The growth rate and density of carbon nanotubes increase with increasing growth temperature. The numbers of graphite sheet at the wall increase with increasing growth temperature. The crystallinity of graphite sheets become enhanced at the high growth temperature.

간 홀려주어 촉매금속막의 표면볼 식각시켜 촉매금속막을 나노 크기의 미세한 촉매금속 파티클 형태로 만든 후, 30~60 sccm 의 C₂H₂ 가스를 10분간 홀려주어 촉매금속 파티클위에 탄소나노튜브를 성장시킨다. 탄소나노튜브의 성장이 완료된 후, 반응관의 내부온도가 200℃ 이하로 떨어지면 반응관에서 기판을 꺼낸다. 탄소나노튜브의 길이, 직경, 밀도, 수직정렬상태, 균일도를 평가하기 위하여 SEM분석을 실시하였고, 탄소나노튜브의 구조와 형태를 관찰하기 위하여 TEM 분석과 Raman분석을 실시하였다.

1. 서 론

1991년 일본의 Iijima박사가 전기방전법에 의하여 합성된 탄소나노튜브를 처음 발견한 이후로 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 전기방전법[1], 열분해법[2], 레이저 증착법[3], 플라즈마 화학기상증착법[4], 열 화학기상증착법[5]등으로 발전을 거듭하여왔다. 탄소나노튜브는 합성하는 방법에 따라서 다양한 형태와 구조를 갖게 되는데, 1998년 이후로 고품질, 대면적에서 탄소나노튜브를 합성하고, 아울러 그 다양한 구조 및 물성을 제어하기 위한 방법으로 CVD 방법이 크게 부각되었다. [4, 5] 그러나 아직도 탄소나노튜브 합성에 있어서 고품질 나노튜브의 수직배향 합성기술, 대면적 합성기술, 저온 합성 기술, 대량합성 기술 등에 있어서 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. 본 논문에서는 탄소나노튜브의 구조 및 물성제어를 위한 기초연구단계로서, 열 CVD법으로 750~950 ℃ 범위에서 온도를 변화시키면서 Fe촉매 금속 덩어리 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 성장특성과 구조를 평가하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1(a)는 950 ℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 실리콘산화막 기판위에 고밀도·고순도의 탄소나노튜브가 수직배향으로 균일하게 성장된 것을 보여준다. 탄소나노튜브의 성장길이는 약 100 μm 정도이며, 튜브의 직경은 약 140 nm 정도로 관찰되었다. 또한 탄소파티클이나 탄소덩어리가 전혀 존재하지 않는 것을 볼 수 있다.

2. 본 론

2.1 실험방법

비저항이 10~20 Ω/cm인 P-type (100)면의 실리콘 기판에 산화막을 약 3000 Å 정도로 성장시킨 후, 진공증착장치에 장착하고 약 2×10⁻⁶ Torr 이하의 고진공에서 약 50~100 nm의 두께로 Fe촉매금속막을 증착한다. 이어서 DI water에 적당한 비율로 희석시킨 HF 용액에 담그어서 금속의 표면을 거칠게 식각시킨 후, 기판을 석영보트에 장착하여 열 CVD 반응관 내부에 집어넣는다. 반응에 적합한 온도에 도달할 때까지 촉매금속막의 산화를 방지하기 위해서 반응로 내부로 아르곤 가스를 200 sccm 정도로 흘려준다. 반응로 내부가 반응에 필요한 설정온도에 도달하면, 아르곤 가스의 흐름을 중지시키고 NH₃ 가스를 100~300 sccm 정도로 20분

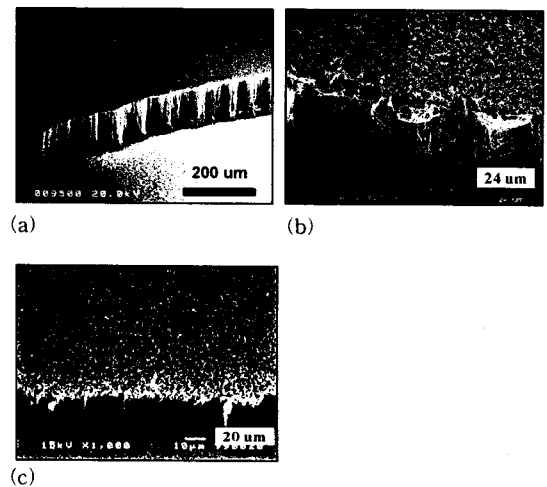
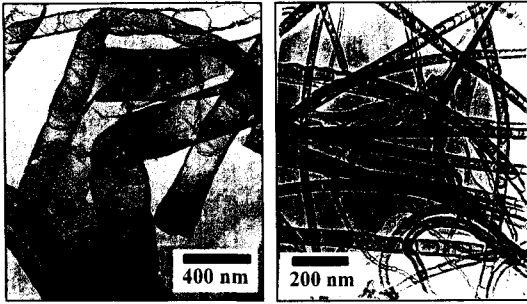


FIG. 1. SEM images of well aligned carbon nanotubes grown on Fe/SiO₂ substrate using C₂H₂ gas at various temperature (a) 950 ℃ (b) 850 ℃ (c) 750 ℃

그림 1(b)는 850 ℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 950 ℃와 마찬가지로 기판위에 고순도의 탄소나노튜브가 수직배향으로 성장되었으며 어떠한 탄소파티클도 관찰되지 않았다. 그러나 성장길이는 약

20~25 μm 정도로 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 길이보다 짧아졌고, 직경도 약 60 nm 정도로 감소하였으며, 탄소나노튜브의 밀도가 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 그림 1(c)는 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 역시 고순도의 탄소나노튜브가 수직배향으로 균일하게 성장되었으며, 탄소파티클은 관찰되지 않았다. 성장길이는 약 15 μm 정도로 950 $^{\circ}\text{C}$ 와 850 $^{\circ}\text{C}$ 에 비해서 매우 짧아졌고, 직경은 50 nm 정도로 한층 더 감소하였으며, 밀도 또한 감소함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 나노튜브 성장온도가 감소함에 따라서 탄소나노튜브의 성장속도와 직경 및 밀도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.



(a) (b)



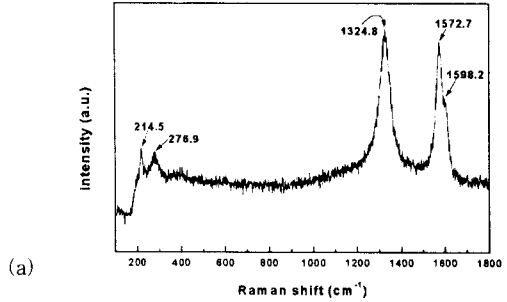
(c)

FIG. 2. TEM images of carbon nanotubes grown on Fe/SiO₂ substrate using C₂H₂ gas at various temperature (a) 950 $^{\circ}\text{C}$ (b) 850 $^{\circ}\text{C}$ (c) 750 $^{\circ}\text{C}$

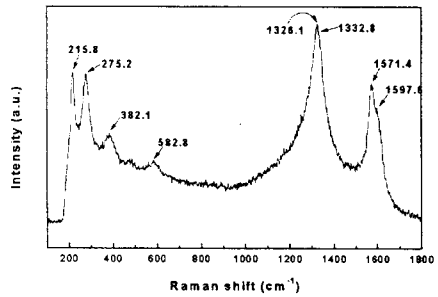
성장온도에 따른 탄소나노튜브의 구조적 특성을 알아 보기 위하여 TEM 분석을 하였다. 그림 2(a)는 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 관찰된 모든 나노튜브는 내부가 비어있는 다중벽 구조이고, 튜브의 끝이 닫혀진 곡면형태를 보여주고 있다. 또한 내부에 마디가 있는 대나무(bamboo) 구조로 되어 있는 것을 알 수 있다. 대나무 구조를 갖는 탄소나노튜브에서 대나무 생성에 의하여 내경은 변화하지만 외경은 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 성장된 탄소나노튜브의 다중벽은 그래파이트 면의 간극은 약 0.34 nm 인 것을 관찰하였으며, 나노튜브 wall 내부에 있는 그래파이트 면의 결정구조는 아주 안정된 형태를 보이고 있으나 나노튜브의 외벽과 내벽의 그래파이트 면은 약간 결함이 있는 결정구조를 보여주고 있다. 그림 2(b)는 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성시킨 탄소나노튜브도 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성시킨 탄소나노튜브와 마찬가지로 내부가 비어 있는 다중벽 구조이고, 대나무 구조이며, 나노튜브의 끝이 닫혀진 곡면 형태를 보여주고 있다. 또한 나노튜브의 내경은 변화하지만 외경은 거의 변화하지 않는 것도 알 수 있다. 그러나 성장온도가 감소함에 따라서 탄소나노튜브의 다중벽은 그래파이트 면의 갯수가 감소하였으며, 나노튜브의 외벽과 내벽에 있는 그래파이트 면의 결함이 약간 증가하는 현상을 나타내었다. 그림 2(c)는 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성시킨 탄소나노튜브에 대한 TEM 사진이다. 850 $^{\circ}\text{C}$ 또는 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성시킨 탄소나노튜브와 마찬가지로 대나

무구조를 갖는 다중벽 구조이며, 튜브의 끝이 등골게 막혀있는 형태를 보여주고 있다. 성장온도가 더 감소함에 따라서 다중벽의 그래파이트 면의 갯수는 더욱 감소하였으며, 외벽과 내벽의 그래파이트 면의 결함이 한층 더 증가하는 것을 관찰하였다.

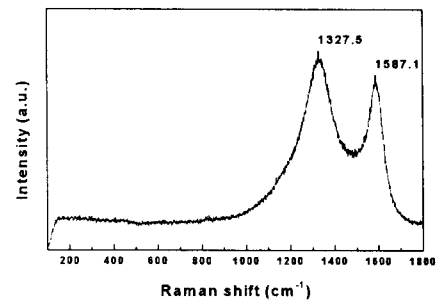
그림 3은 성장온도에 따른 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 본 연구에서는 632.8 nm 파장을 갖는 He-Ne 레이저를 장착한 Micro-Raman spectroscopy가 사용되었다.



(a)



(b)



(c)

FIG. 3. Raman spectra of carbon nanotubes grown on Fe/SiO₂ substrate at various temperature (a) 950 $^{\circ}\text{C}$ (b) 850 $^{\circ}\text{C}$ (c) 750 $^{\circ}\text{C}$

그림 3(a)는 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectrum이다. 1572.7 cm^{-1} 부근의 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-line 피크와, 1320 cm^{-1} 부근의 결함을 가진 그래파이트 구조를 나타내는 D-line 피크가 모두 뚜렷하게 나타나 있고, 피크 강도도 거의 비슷한 양상을 나타냄으로써, 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성장된 탄소나노튜브가 안정된 결정구조를 가지지만

표면에서는 결합이 있는 그래파이트 구조를 갖는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 TEM 분석과도 잘 일치한다. 그림 3(b)는 850 °C에서 성장된 탄소나노튜브에 대한 Raman spectrum이고, 그림 3(c)는 750 °C에서 성장된 탄소나노튜브에 대한 Raman spectrum이다. 전반적으로 피크의 양상이 950 °C에서 나타나는 피크와 유사하지만, 성장온도가 낮아질수록 D-line 피크의 강도가 상대적으로 G-line 피크에 비해서 커지고 피크 폭도 넓어지는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 탄소나노튜브의 성장온도가 낮아짐에 따라서 성장된 탄소나노튜브의 그래파이트 구조가 덜 안정적인 것을 의미하며 또한 나노튜브 외벽에서 구조결합을 가지고 있는 그래파이트 면의 갯수가 증가하는 것을 나타낸다.

3. 결 론

열 CVD법으로 Fe 촉매금속막이 증착된 실리콘산화막 기판위에 아세틸렌가스를 사용하여 750~950 °C 범위에서 수직으로 배향된 고순도의 탄소나노튜브를 성장하였다. 성장온도가 증가함에 따라서 탄소나노튜브의 성장속도와 밀도가 증가하였으며, 성장온도가 감소하면 튜브의 직경도 감소하는 특성을 나타내었다. 이때 성장된 나노튜브는 성장온도의 변화에 관계없이 모두 끝부분이 막혀있고, 대나무 구조를 갖는 다중벽 탄소나노튜브임을 확인하였다. 개개의 나노튜브에 있어서 대나무 구조의 형태와 마디 간격은 어느 정도 규칙성을 가지고 있고, 합성온도가 높을수록 탄소나노튜브의 다중벽의 그래파이트 면의 갯수가 증가하고 그래파이트 면의 결정성이 향상되었다. 한편 나노튜브 다중벽의 외벽과 내벽에는 표면의 결합구조를 가진 그래파이트 면이 존재하는데 성장온도가 낮을수록 결합구조를 가진 그래파이트 면의 갯수가 증가하는 특성을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991)
- [2] M. Terrines, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, Nature 388, 52 (1997)
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, Science, 273, 483 (1996)
- [4] Z. F. Ren, Z. P. Huang, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Science, 282, 1105 (1998)
- [5] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Park, W. S. Kim, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, App. phys. Lett., 75, 1721 (1999)