CVD 에 의한 탄소나노튜브의 구조 및 성장에 대한 촉매금속의 영향

[1]손권희*, [1]이태재, [1]류승철, [1]최성헌, [1]이철진, [2]유재은, [3]김성진
[1]군산대학교 전자정보공학부
[2]일진 나노텍(주)
[3]경남대학교 전기전자공학부
cjlee@ks.kunsan.ac.kr

Catalyst effect on the structure and growth of carbon nanotube by chemical vapor deposition

[1]Kwon Hee Son*, [1]Tae Jae Lee, [1]Seung Chul Lyu, [1]Sung Hun Choi,
[1]Cheol Jin Lee, [2]Jae Eun Yoo, [3]Seong Jeen Kim
[1]School of Electrical Engineering, Kunsan National University,
Kunsan 573-701
[2]Iljin Nanotech Co., Ltd
[3]School of Electrical and Electronic Eng., Kyungnam Univ.

Abstract - Vertically aligned multiwalled carbon nanotubes are grown on silicon oxide substrate at 950℃ by thermal chemical vapor deposition using C_2H_2. Three catalytic metals such as iron(Fe), cobalt(Co), and nickel(Ni) are used as catalyst. we found that the growth rate of carbon nanotubes for three catalyst particles are in an order of Fe 〉 Ni 〉 Co. All carbon nanotubes are revealed to have bamboo structure with no encapsulated catalytic particles. the diameter of carbon nanotubes depend on the catalyst. the tip and the compartment sheets of bamboo structure also depend on the shape of catalytic particles.

1. 서 론

NEC의 이지마 박사에 의해 탄소나노튜브[1]가 발견된 이후로 전기 방전법[2], 레이저 증착법[3], 열분해법[4], 플라즈마 화학기상증착법[5], 열화학기상증착법[6], 기상합성법[7] 등을 이용한 탄소나노튜브 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구실에서는 열화학기상증착법을 사용하여 다양한 기판에서 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 성장하였고, 아울러 열화학기상증착법으로 탄소나노튜브의 직경, 길이, 구조제어에 관한 연구를 추진해 왔다. 본 연구에서는 탄소나노튜브의 성장에 관한 촉매금속이 탄소나노튜브의 구조와 성장에 미치는 영향을 평가하기 위하여 실리콘산화막 기판위에서 Fe, Co, Ni의 촉매금속을 증착시킨 후, 950℃에서 열화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 성장시킨후 그 특성을 평가하였다.

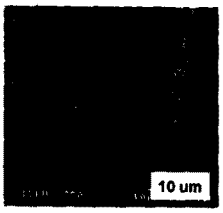
2. 본 론

2.1 실험방법

Fe, Ni, Co의 세가지 촉매금속을 크기가 20 mm× 30 mm SiO_2 기판위에 2 x 10^{-6} torr의 진공에서 열증착기를 사용하여 증착한 후, 이 촉매금속을 증착시킨 기판을 물에 희석시킨 HF로 식각처리를 한 다음, 이 시료를 석영보트에 장착시킨다. 이어서 이 석영보트를 CVD 장치의 반응로에 집어넣은 후, 950℃의 온도에서 NH_3 가스를 약 50 - 400 sccm 10-30 분 동안 공급하여 촉매금속을 추가적으로 식각하여 수십 - 수백㎚ 크기의 미세한 촉매금속 파티클들을 형성시킨다. 탄소나노튜브는 이 미세한 촉매금속 파티클위에서 성장되기 때문에 이 미세한 촉매금속 파티클을 형성하는 것이 무엇보다도 중요한 과정이다. 이어서 C_2H_2 가스를 사용하여 약 20-80 sccm 10-20 min 동안 반응로에 공급하여 탄소나노튜브를 성장시킨다. 성장후 반응로 내부의 C_2H_2 잔류가스를 Ar을 흘려주어 배기시킨다. 성장된 탄소나노튜브의 길이, 직경, 밀도, 균일도, 수직정렬상태 등을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고, 탄소나노튜브의 구조와 그래파이트 면 상태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 사용하였다.

2.2 결과 및 고찰

Figure 1은 각각의 촉매금속을 사용하여 950℃에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여준다. 그림 1(a)는 촉매금속으로 Fe를 사용한 탄소나노튜브이고, 길이가 약 75㎛(7.5㎛/min)인 수직 정렬된 탄소나노튜브를 보여주고 있다. 그림 1(b)는 촉매금속으로 Co를 사용하였고, 이때 성장된 길이가 약 30㎛(3.0㎛/min)이었다. 그림 1(c)는 촉매금속으로 Ni을 사용하였고, 탄소나노튜브의 길이는 약 40㎛(4.0㎛/min) 정도 성장되었다. SEM 사진에 의하면 촉매금속에 관계없이 수직으로 잘 정렬된 균일한 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있었다. 한편 촉매금속에 따라서 탄소나노튜브의 성장속도가 변화하는 특성을 나타냈는데, 성장속도는 Fe〉 Ni〉 Co 순서로 나타났다.



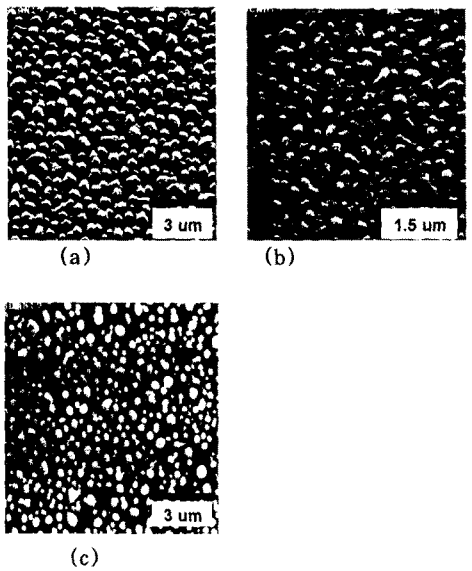
(a)

(b)

(c)

FIG. 1. SEM images of well aligned carbon nanotubes grown on catalyst metals deposited SiO_2 substrate at 950 °C for 10 min. Edges are vividly visualized by peel-off with a razor
(a) image of carbon nanotubes grown on Fe/SiO_2 substrate (b) image of carbon nanotubes grown on Co/SiO_2 substrate (c) image of carbon nanotubes grown on Ni/SiO_2 substrate

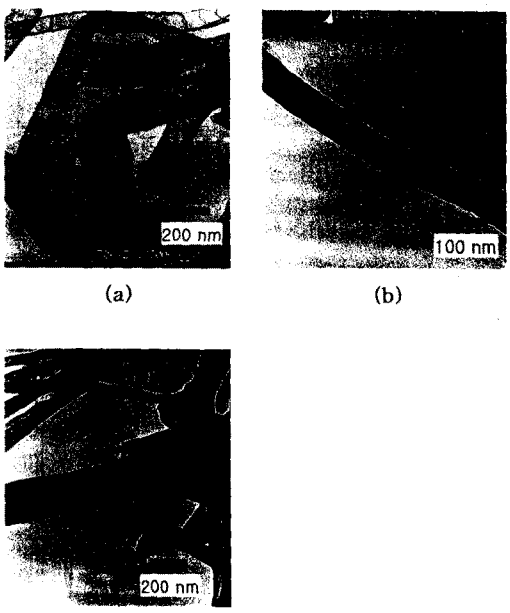
Figure 2는 각각의 촉매금속막을 HF dipping과 NH_3 pretreatment를 실시한 후, SiO_2 기판위에 형성된 촉매금속 파티클을 보여주고 있다. 탄소나노튜브의 성장에 관하여 촉매금속 파티클의 형태는 나노튜브의 길이, 밀도 및 구조 등에 상당한 영향을 끼친다. 특히, 화학기상증착법으로 성장되는 탄소나노튜브는 촉매금속 파티클위에서 성장하므로, 촉매금속 파티클의 크기, 형태, 밀도 등을 제어할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소나노튜브 성장에 필수적인 나노크기의 촉매금속 파티클을 형성시키기 위하여 아래와 같은 공정을 실시하였다. 실리콘산화막위에 증착시킨 Fe, Co, Ni 촉매금속막을 HF 용액에서 140초 동안 dipping을 실시한 후, 이어서 반응로를 사용하여 950 ℃에서 NH_3를 300 sccm으로 20분간 흘려주면서 식각을 실시한 이후의 촉매금속막의 표면 상태이다. 사진에서 보여주듯이 미세한 크기의 촉매금속 파티클이 균일하게 형성되어 있으며, 이러한 형상의 나노크기의 촉매금속 파티클위에서 탄소나노튜브를 수직배향으로 성장시킬 수 있다. 탄소나노튜브를 성장시킬 때, 고밀도인 미세한 촉매금속 파티클이 탄소나노튜브 성장을 위한 핵 형성 위치로 작용하기 때문이다. 또한 미세한 촉매금속 파티클의 크기는 성장된 탄소나노튜브의 직경, 밀도, 수직배향성에 큰 영향을 미치기 때문에 촉매금속의 표면을 적절하게 식각처리하여 촉매금속을 미세한 나노 크기의 파티클로 형성시킴으로써 탄소나노튜브의 성장제어가 가능하다는 것을 알 수 있다.



(a) (b) (c)

FIG. 2. SEM images of surface morphology for various catalyst metals after HF and NH_3 pretreatment
(a) surface morphology of Fe/SiO_2 substrate
(b) surface morphology of Co/SiO_2 substrate
(c) surface morphology of Ni/SiO_2 substrate

Figure 3은 각 촉매금속에서 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 촉매금속에 따른 탄소나노튜브의 구조특성은 촉매금속의 종류에 따라서 크게 다르게 나타났다. Fe 촉매는 Co나 Ni에 비해서 wall에서 그래파이트 면의 갯수가 적고, 대나무구조 형성시 compartment layer에서 역시 그래파이트 면의 갯수가 적게 형성되었다. 또한 촉매금속 파티클의 형상에 따라서 탄소나노튜브의 팁 모양이 다르게 나타났다. Fe 촉매금속에서는 완만한 형태의 곡면형상을 가진 팁 모양이 형성되었고, Co 촉매금속에서는 반구형 형상의 큰 곡률반경을 가진 팁 모양이 형성되었으며, Ni 촉매금속에서는 오리주둥이 모양의 뾰족한 형상의 팁 모양이 형성되었다. 촉매금속의 종류에 따라서 대나무 구조의 형태가 변화하였는데, 대나무 구조의 형상은 팁 모양과 유사한 형태를 나타내는 경향을 보였다.



(a) (b) (c)

FIG. 3. TEM images of carbon nanotubes using various catalyst metals
(a) image of carbon nanotubes grown on Fe/SiO_2 substrate (b) image of carbon nanotubes grown on Co/SiO_2 substrate (c) image of carbon nanotubes grown on Ni/SiO_2 substrate

3.결 론

이상의 결과를 토대로 하여 촉매금속에 따른 탄소나노튜브의 성장 및 구조특성을 요약하면 아래와 같다. 첫째, 촉매금속에 따라서 탄소나노튜브의 성장속도가 변화하는 특성을 나타냈는데, 성장속도는 Fe 〉 Ni 〉 Co 순서로 나타났다. 즉 Fe가 7.5㎛/min, Ni는 4㎛/min, Co는 3㎛/min로 나타났다. 둘째, 직경은 Fe가 140 - 150 ㎚, Ni는 60 - 70 ㎚, Co는 100 - 110 ㎚ 로서 촉매 금속에 따라서 변화하는 특성을 나타냈다. 셋째, 촉매금속의 종류에 따라서 wall과 compartment layer에서 그래파이트 면의 갯수가 변화하였다. 넷째, 촉매금속의 종류에 따라서 탄소나노튜브의 팁 모양이 다르게 나타났다. Fe 촉매금속에 서는 완만한 형태의 곡면형상을 가진 팁 모양이 형성되었고, Co 촉매금속에서

는 반구형 형상의 큰 곡률반경을 가진 팁 모양이 형성되었으며, Ni 촉매금속에서는 오리주둥이 모양의 뾰족한 형상의 팁 모양이 형성되었다. 다섯째, 촉매금속의 종류에 따라서 대나무 구조의 형태가 변화하였는데, 대나무 구조의 형상은 팁 모양과 유사한 형태를 나타내는 경향을 보였다. 그러나 탄소나노튜브의 성장조건을 최적화시키면 촉매금속의 종류에 관계없이 기판에 수직배향된 고순도의 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 가능하였다.

〔참고 문헌〕

〔1〕 S. Iijima, Nature 354, 56 (1991)
〔2〕 S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993)
〔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〕 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)
〔5〕 Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, Science 282, 1105 (1998)
〔6〕 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen and J. M. Gibson, Nature, 381, 678 (1996)
〔7〕 H. M. Cheng, F. Li and G. Su, H. Y. Pan and L. L. He, X. Sun and M.S Dresselhaus, Appl. Phys., 72, 3282 (1998)