

Hot filament 화학기상증착법을 이용한 질산화철 촉매농도에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성

정경호, 최원석, 김형진, 홍병유

성균관대학교 정보통신 공학부, 성균관대학교 CAPST

Characteristics of Carbon Nanotubes grown by Hot Filament Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition method with iron (III) nitrate metal oxide concentration

Kyung-Ho Jung, Won Seok Cho, Hyung-Jin Kim, Byungyou Hong

School of information and communication Engineering, Sungkyunkwan University

Center for Advanced plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University

Abstract

Hot filament 플라즈마 화학기상 증착법 (HFPECVD)를 사용하여 질산화철의 농도에 따른 탄소나노튜브의 성장 특성을 관찰하기 위해 실험을 진행하였다. 암모니아 (NH_3)를 희석가스로 사용하였고, 아세틸렌 (C_2H_2)를 탄소 원료가스로 각각 사용하였다. 암모니아 가스 플라즈마를 사용하여 전처리 된 질산화철 촉매 층의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 이미지를 관찰하여 본 결과, 나노 사이즈의 촉매 그레인 (grain)을 발견할 수 있었다. 그리고 탄소 나노튜브의 직경과 성장 밀도 또한 전처리 된 촉매 층에 따라 다른 양상을 보였다. TEM (Transmission Electron Microscopy)를 사용하여 탄소나노튜브를 관찰한 결과 bamboo 구조를 한 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT)를 관찰할 수 있었다.

Key words : Carbon nanotubes, Hot-filament PECVD

1. 서론

S. Iijima 박사가 탄소나노튜브를 발견한 이래 [1], 탄소나노튜브의 연구분야는 다량 합성[2], 고순도 합성[3], 정제[4], 그리고 크기와 성장 밀도 제어[5] 등의 성장 분야와 고효율 전자 에미터[6], 고용량 축전지를 위한 수소 저장매체[7], 그리고 나노 전자소자 등의 응용 분야에 활발한 연구가 진행되었다. 이러한 연구에 의해 탄소나노튜브에 대해 알려지지 않았던 많은 사실들이 발견되었다. 또한, 기존에 주로 사용되던 열화학기상 증착법 (thermal-CVD) 외에 다양한 방식의 탄소나노튜브 합성이 진행되었지만, 아직까지 괄목할만한 결과를 얻지는 못하였다. 단층벽 나노튜브(SWNT)의 경우

다중벽 나노튜브 (MWNT)와 비교하여 간단한 구조와 좋은 특성을 나타내지만, 단층벽 나노튜브는 높은 온도 (900 °C 이상)에서 합성이 대부분 이루어지고, 배열 또한 플라즈마 화학기상 증착법 (PECVD)에 의해 합성된 탄소나노튜브에 비하여 좋지 못하다는 단점이 있다. 최근, 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 연구가 활발히 진행되고 있는데 이 방식의 장점으로는 대량 생산, 높은 균일도, 그리고 탄소 나노튜브의 배열이 아주 우수하다는 점이 있다. 또한 비교적 낮은 온도(650 °C 이하)에서 합성이 가능하기 때문에 디스플레이 소자의 기판으로 사용되는 코닝 글래스 등에도 탄소나노튜브의 합성이 가능하다는 장점이 있다[8].

본 연구에서는 질산화철의 농도를 달리하여 동일한 성장 조건에서 탄소나노튜브의 성장 특성을 관찰하였다.

2. 실험

n형 실리콘 기판에 농도를 달리한 질산화철 ($Fe_2(NO_3)_3$) 에탄올 솔루션을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 질산화철 증착에 앞서 실리콘 기판을 TCE, 아세톤, 메탄올, 그리고 deionized water를 사용하여 각각 10분씩 초음파 세척하였다. 그 후, 기판을 spin coater를 이용하여 실리콘 기판 위에 질산화철을 증착하였다.

촉매 층 증착이 끝난 기판은 hot filament 플라즈마 화학기상 증착법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. 암모니아 (NH_3)를 희석가스로 사용하였고, 아세틸렌 (C_2H_2)를 탄소 원료가스로 각각 사용하였다. 로터리 펌프를 사용하여 20 mtorr까지 진공도를 유지한 후, 126 sccm의 암모니아를 사용하여 1 torr의 작업 진공도를 얻었다. 작업진공도가 안정화 된 후, 플라즈마 및 히팅을 위한 텅스텐 필라멘트의 DC 파워에 각각 전원을 인가하였다. 전처리 시 플라즈마 바이어스는 600 V이며, 이때 샘플의 온도를 600 °C로 유지하기 위해 코일의 DC 파워는 PID 제어기를 사용하여 자동적으로 변화시켰다. 위의 조건들에서 5분간 전처리 후, 47 sccm의 아세틸렌을 주입하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 작업 진공도, 기판온도, 암모니아 유량은 전처리 시의 조건과 같았고, 모든 샘플에서 플라즈마 바이어스 600 V에서 20분간 나노튜브를 성장시켰다.

전처리 한 촉매 층과 탄소나노튜브를 SEM을 사용하여 관찰하였으며, TEM을 사용하여 탄소나노튜브의 구조를 관찰하였고, EDS를 사용하여 탄소나노튜브 필름에 필라멘트 성분인 텅스텐이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

질산화철 용액의 농도에 따른 촉매 층의 전처리 특성과 CNT 성장 특성을 관찰하기 위하여 질산화철 용액의 농도를 0.0125에서 0.5 mol/l로 변화시켰다. 플라즈마 바이어스는 600 V이며, 이때 기판의 온도는 600 °C로 유지하였다.

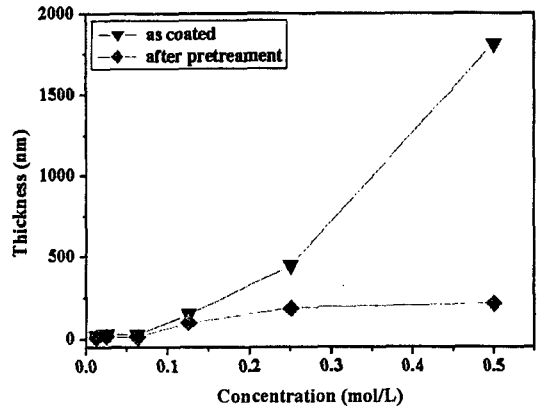


그림 1. 질산화철 에탄올 솔루션의 농도에 따른 증착 두께 및 전처리 후의 두께 변화

그림 1은 질산화철 에탄올 솔루션의 농도에 따른 증착 두께 및 전처리 후의 두께변화를 보여준다. 농도가 높을수록 증착되는 촉매층의 두께는 두꺼워짐을 알 수 있었고, 5분간 전처리 한 후의 두께는 증착후의 두께와는 변화가 있으나 질산화철 에탄올 솔루션의 농도가 높을수록 두꺼워짐을 알 수 있었다.

그림 2는 플라즈마 바이어스 600 V에서 5분간 전처리 된 질산화철 촉매층의 SEM 이미지이다. 전처리가 진행되는 동안 촉매 층은 작은 크기의

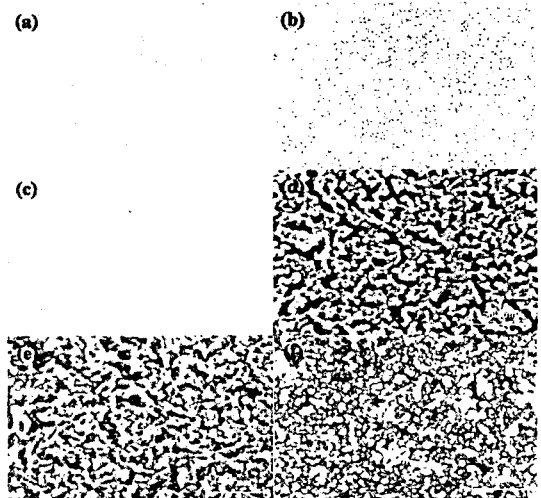


그림 2. 전처리 된 촉매 층의 SEM 이미지. (a) 0.0125 mol/l, (b) 0.025 mol/l, (c) 0.0625 mol/l, (d) 0.125 mol/l, (e) 0.25 mol/l, (f) 0.5 mol/l.

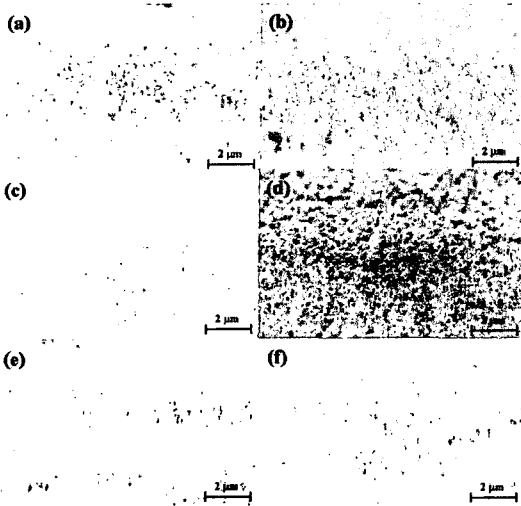


그림 3. 플라즈마 바이어스 600V 600℃에서 20분간 성장된 탄소나노튜브의 SEM 이미지. (a) 0.0125 mol/l, (b) 0.025 mol/l, (c) 0.0625 mol/l, (d) 0.125 mol/l, (e) 0.25 mol/l, (f) 0.5 mol/l.

촉매 그래인(grain)으로 형성 되었고, 위 그림에서 볼 수 있듯이 에탄올 솔루션의 농도에 따라 촉매 그래인의 크기가 변화함을 알 수 있었다.

그림 3은 그림 2에서 전처리한 기판을 플라즈마 바이어스 600 V, 기판온도 600 ℃에서 20분간 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 이미지이다. 모든 샘플에서 탄소나노튜브는 기판에 수직 방향으로 성장하였고, 질산화철 에탄올 솔루션의 농도가 낮을수록 탄소 나노튜브의 직경이 점점 더 작아지는

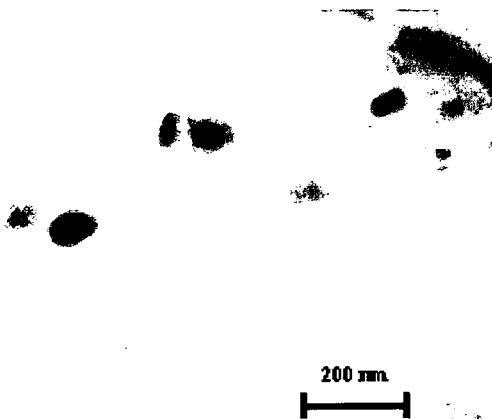


그림 4. 탄소나노튜브의 TEM 이미지(0.25 mol/l)

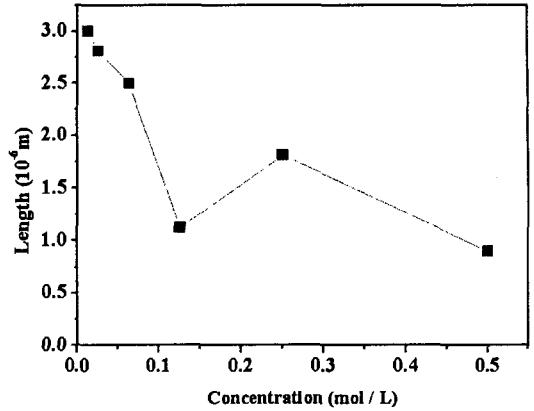


그림 5. 질산화철의 농도 변화에 따른 탄소나노튜브의 길이 변화.

것을 볼 수 있다.

그림 4는 탄소나노튜브의 TEM 이미지이다. 나노튜브의 팁에서 촉매가 관찰되어졌고, 다중벽 탄소 나노튜브를 관찰할 수 있었으나 니켈 촉매를 이용한 탄소나노튜브와 달리 bamboo 구조의 탄소나노튜브를 관찰 할 수 있었다.

그림 5는 질산화철 에탄올 솔루션의 농도에 따른 탄소나노튜브의 길이의 변화를 보여준다. 질산화철 농도가 높을수록 탄소나노튜브의 길이가 짧아짐을 알 수 있는데, 길이가 짧다는 것은 탄소나노튜브의 직경이 크기 때문에 같은 시간에 길이성장속도가 늦다는 것을 의미한다. 이는 그림 2에서 관찰한 내용과 부합된다.

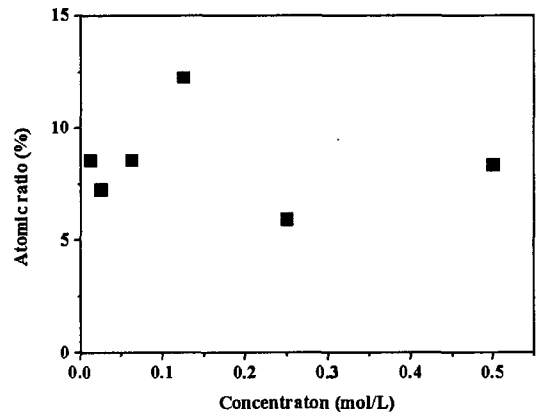


그림 6. 질산화철의 농도 변화에 따른 탄소나노튜브내에서 텅스텐 원자 비율의 변화.

그림 6은 탄소나노튜브 필름 내에 포함된 텅스텐의 량을 EDS로 분석한 결과이다. 모든 필름에서 일정한 원자량의 텅스텐이 검출되었으며, 이는 Hot filament 플라즈마화학기상증착 장치의 열공급원인 텅스텐 필라멘트에서 텅스텐원자가 에칭되어 탄소나노튜브 내에 포함된 것으로 이는 다른 연구결과에서는 볼 수 없었던 것이다.

4. 결 론

탄소나노튜브를 질산화철을 촉매 금속으로 사용하여 Hof filament 플라즈마 화학기상 증착법으로 성장시켰다. 전처리 된 질산화철 촉매 금속 층은 플라즈마바이어스가 높아질수록 더 작은 그레인 (grain)으로 형성됨을 관찰하였다. 각각의 기판에서 자란 탄소 나노튜브는 기판과 수직방향으로 성장하였고, 질산화철 솔루션의 농도변화에 따라 기판에서 자란 탄소나노튜브의 직경은 농도가 높을수록 더 작은 크기의 탄소 나노튜브를 성장시킬 수 있었다.

TEM 분석을 통해 성장한 탄소 나노튜브의 텅에서 촉매가 관찰되어졌고, 다중벽 탄소 나노튜브를 관찰할 수 있었으나 니켈 촉매를이용한 탄소나노튜브와 달리 bamboo 구조의 탄소나노튜브를 관찰 할 수 있었다. 또한, EDS 분석을 통하여 모든 필름에서 일정한 원자량의 텅스텐이 검출되었으며, 이는 Hot filament 플라즈마화학기상증착 장치의 열공급원인 텅스텐 필라멘트에서 텅스텐원자가 에칭되어 탄소나노튜브 내에 포함된 것으로 이는 다른 연구결과에서는 볼 수 없었던 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업 (센터번호 : R-11-2000-086-000-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다

참고 문헌

[1] S. Iijima, Nature, vol.354, p. 56, 1991
 [2] 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, Vol. 274 p. 1701,

1996.
 [3] K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe, and M. Shimizu, Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 4, p. 739, 2002.
 [4] F. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, Carbon, vol. 38, p. 2041, 2002.
 [5] Y. Tu, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, and Z.F. Ren, Appl. Phys. Lett., vol 80, no. 21, p. 4018, 2002.
 [6] C. Y. Zhi, X. D. Bai, and E. G. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 81, no. 9, p. 1690, 2002.
 [7] Y.P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, Journal of Power Sources, vol. 5067, p. 1, 2002.
 [8] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, Science, vol. 282, p. 1105, 1998.