

열 화학기상증착법을 이용한 탄소나노튜브 성장에 촉매 및 성장온도 영향

허성택, 윤승일, 이양규, 김삼수, 천현태, 이동구*
금오공과대학교

Effect of Fe catalyst and growth temperature on growth of carbon nanotubes by thermal CVD

Sung-Taek Heo, Seung-il, Yoon, Yang-Kyu Lee, Sam-Soo Kim, Hyun-Tea Chun¹ and Dong-Gu Lee*

¹ PDP Research Lab., LG Electronics Inc. Kumoh National Institute of Technology

Abstract : Effects of Fe catalyst film and carbon nanotube (CNT) growth temperature on the characteristics of carbon nanotube were investigated in thermal chemical vapor deposition (CVD) process. Fe catalyst was prepared by DC magnetron sputter with thickness of 5-40 nm and pre-treated with ammonia gas. CNTs were grown at 700-900 °C. It was found that the island formation of catalyst is necessary for the CNT growth. The diameter of these CNTs shows a strong correlation with the catalyst film thickness and growth temperature.

Key Words : CNT, Thermal CVD, Fe catalyst

1. 서 론

탄소 나노튜브는 높은 기계적 강도, 나노 사이즈의 직경과 큰 aspect ratio, 뛰어난 전기전도도, 열적 화학적 안정성 등의 우수한 성질을 가지고 있다. 이 때문에 에너지 저장, 디스플레이, 광전자 공학 및 생물학과 같은 특수한 응용분야를 이끌어 가는 유망한 나노 물질들 중 하나이며 다양한 응용 가능성¹⁾을 지니고 있다. 탄소 나노튜브를 합성하는 방법으로는 전기방전법 (arc discharge), 레이저증착법 (laser ablation), 플라즈마 화학기상증착법 (plasma-enhanced chemical), 열 화학 기상증착법 (thermal chemical vapor deposition)²⁾ 등이 있다. 여러 방법들 중에서 열 화학기상증착법으로 탄소 나노튜브를 성장시킬 경우에는 촉매금속의 입자 크기를 조절하여 탄소 나노튜브의 직경을 조절할 수 있고 탄소 나노 입자와 같은 불순물이 거의 없어 정제과정이 필요 없으며, 또한 성장 조건의 용이성, 저온합성, 기판 위에 수직으로 성장시킬 수 있다는 장점³⁾이 있다. 본 연구에서는 Fe 촉매를 이용한 열 화학기상증착법에서 탄소나노튜브가 합성되는 동안 촉매의 역할 및 성장온도에 따른 영향을 알아보았다.

2. 실험

본 실험에서는 대기압에서 아세틸렌(C₂H₂)가스를 열분해하여 탄소 나노튜브를 성장시켰다. 우선 DC magnetron sputter를 이용하여 5, 10, 20, 40nm의 두께로 Fe촉매금속을 Si기판 위에 증착하였다. 증착을 위한 챔버 내의 초기압력은 5×10^{-6} Torr이며, 플라즈마 가스로는 불활성 가스인 Ar를 사용하였다. 증착 시 챔버 내의 압력은 5×10^{-3} Torr이고 플라즈마 전력은 50 W (320 V, 0.15 A) 를 유지하였다. 증착된 Si 기판을 내경 66 mm의 석영관 반응로

에 넣고 로터리 펌프를 이용하여 압력을 20 mTorr로 만든 후 기판의 산화를 방지하기 위해 Ar 200 sccm (500 mTorr)을 흘려주면서 15 °C/min의 속도로 900°C까지 올려 유지시킨 후 같은 온도에서 압력을 1기압상태로 만들어 암모니아 (NH₃)를 50 sccm 흘려 10분간 전처리 과정을 거치게 된다. 이후 NH₃와 반응 가스인 아세틸렌 (C₂H₂)의 혼합가스를 10분 동안 흘려 탄소 나노튜브를 합성시킨다. 합성이 끝나면 NH₃와 C₂H₂의 흐름을 중지시키고 Ar 200 sccm을 흘려준 뒤에 온도를 내려준다. 이러한 탄소 나노튜브의 합성실험과정을 바탕으로 촉매두께가 탄소 나노튜브의 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 Fe 촉매 두께에 따른 성장특성, 성장온도 변화에 따른 연구를 수행하였다. Fe 촉매의 표면형태 및 합성된 탄소 나노튜브의 외형 관찰은 주사전자현미경 (FE-SEM) 을 이용하였으며, 탄소 나노튜브의 구성원소 및 결정성, 불순물의 존재여부 등을 알아보기 위해 Raman 분광분석을 실시하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 Fe 촉매 두께에 따른 성장특성

그림 1 의 왼쪽사진은 Fe 촉매 두께에 관한 실험으로 암모니아 가스를 사용하여 전처리를 실시한 후 (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm, (d) 40 nm 를 증착한 것이고, 오른쪽 그림은 전처리 실시한 후 그 위에 암모니아 가스와 아세틸렌가스를 혼합하여 CNT 합성시킨 것이다. 전처리 및 합성 온도는 각각 900도에서 10동안 실시하였다. 우선 전처리에 따른 입자 크기를 보면 증착 두께가 얇을수록, 입자크기도 작아진다는 것을 알 수가 있다. 전처리 후 합성을 하게 되면 CNT의 직경 또한 입자의 영향을 받아 증착 두께가 얇을수록, CNT의 직경도 작아짐을 알 수 있다. 그러므로 촉매입자는 CNT의 외부 직경에 영향을 줄 수 있었다.

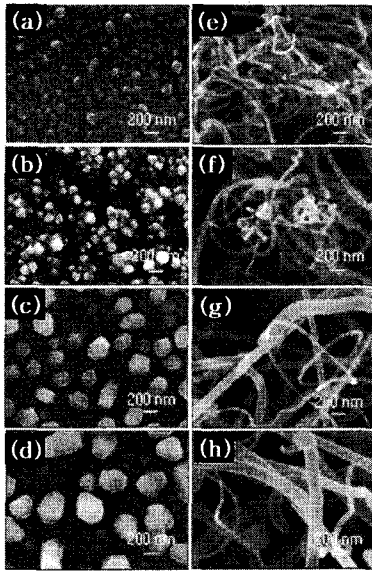


그림 1. 촉매 두께에 따라 전처리 및 합성에 따른 입자 크기 및 CNT 직경의 영향

3.2 성장온도 변화에 따른 성장특성

그림 2는 성장온도에 관한 실험으로 Fe증착 두께를 40 nm 고정 후 온도변화를 주어 실험하였다. (a) 900 °C, (b) 800 °C, (c) 700 °C로 전처리 그림이고, (e) 900 °C, (f) 800 °C, (g) 700 °C는 CNT 합성 후 그림이다. 전처리 온도가 높을수록 구형 입자화가 잘 일어나며, 온도가 낮으면 구형 입자화가 어렵게 된다. 그림에서는 보여주진 않았지만, 길이 방향으로 900 °C일 때는 약 40 μm 정도이고, 800 °C는 약 10 μm 정도이며, 700 °C는 거의 성장이 되지 않았다. 왜냐하면 온도가 낮아져 탄소가 cap 형태로 가기 위해서 필요로 하는 kinetic energy가 충분하지 못하여 CNT가 제대로 성장되지 못한다.⁴⁾ 그래서 성장온도는 CNT 성장에 많은 영향을 주어 균일성 및 길이 제어가 어렵게 된다.

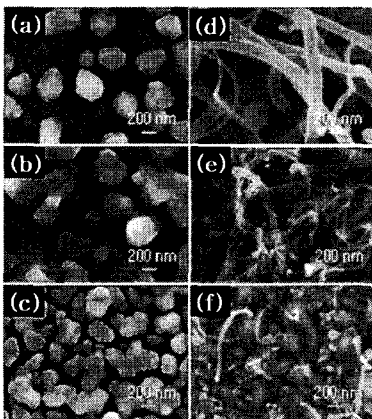


그림 2. 촉매 두께에 따라 전처리 및 합성에 따른 입자화 및 CNT 성장 유무에 영향

3.3 촉매 두께 및 성장온도 변화에 따른 라만분석

그림 3은 탄소 나노튜브가 촉매 및 성장온도에 결정성을 미치지지에 대해 라만 분석을 통해 알아보았다. 모든 조건에서 탄소 나노튜브의 전형적인 D peak (1350 cm^{-1})과 G peak (1590 cm^{-1})이 뚜렷이 나타나고 있다. G peak은 흑연의 2차원적 판을 구성하는 탄소 결합들을 나타내고 D peak은 비정질 탄소나 다이아몬드 결합 등에 의한 결합을 나타낸다.⁵⁾ 우선, 촉매 두께에 관해서는 거의 영향을 주지 못한다. 그림 1에서 보는 것과 같이 촉매 두께는 외부 직경에만 영향을 주고 결정성에는 영향을 주지 못함을 알 수 있었다. 그리고 성장온도에 관한 분석에서는 온도가 800 °C 보다 900 °C 일 때가 결정성이 좋아짐을 알 수가 있었다. 왜냐하면 CNT의 성장과정에서 합성이 제대로 이루어지지 않아서 흑연 구조를 형성하지 못하기 때문이다. 그러므로 결정성은 성장온도에는 영향을 미치지만, 촉매 두께에는 영향을 미치지 않는다.

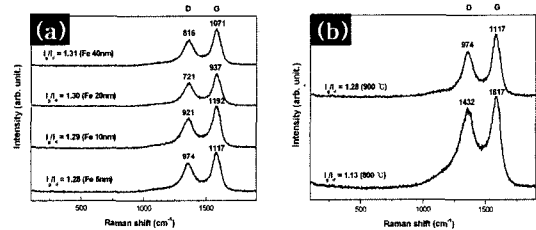


그림 3. 촉매 두께 및 성장온도 변화에 따른 라만분석 (a) 촉매 두께 변화 (900 °C), (b) 성장 온도 변화 (5nm)

4. 결론

본 연구에서는 열화학기상증착법을 이용하여 촉매 두께 및 성장온도의 영향에 따른 실험을 하였다. SEM 이미지 분석결과, 촉매 두께가 얇을수록 입자크기에 영향을 주게 되어, CNT 직경에 작게 조절 할 수 있고, 성장온도는 높을수록 CNT 길이 및 균일성에 영향을 준다. 라만 분석 결과, 흑연 구조를 가지는 결정성은 촉매 두께에는 영향을 끼치지 못하지만, 성장온도는 결정성에 영향을 주어 더 나은 흑연 구조의 결정성을 가질 수 있게 한다.

참고 문헌

- [1] Jeroen W.G. Wilder, Liesbeth C. Venema, Andrew G. Rinzler, Richard E. Smalley, Cees Dekker, Nature(London) 391(6662), (1998).
- [2] Chris Bower, Wei Zhu, Sungho Jin, and Otto Zhou. Appl. Phys. Lett. 77, 830 (2000).
- [3] Tae-Young Kim, Kyu-Hwan Oh, Min-jae Jung, Seung-Cheol Lee, and Kwang-Ryeol Lee, J. Korean Vac. Soc. vol.12 70-77 (2003)
- [4] H. Kanzow and A. Ding. Phys. Rev. B 60, 11180 (1999)
- [5] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu and S. Xie, Appl. Phys. Lett. 70, 2684 (1997)