

Co-Ni 합금위에서 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브의 성장

論 文

49C - 8 - 4

Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Co-Ni Alloy Metal.

柳 在 銀* · 李 鐵 眞** · 李 泰 宰*** · 孫 權 熙[§] · 申 東 赫^{§§}

(Jae-Eun Yoo · Cheol-Jin Lee · Tae-Jae Lee · Kwon-Hee Son · Dong-Hyuk Shin)

Abstract - We have grown vertically aligned carbon nanotubes in a large area of Co-Ni codeposited Si substrates by the thermal CVD using C_2H_2 gas. Since the discovery of carbon nanotubes, growth of carbon nanotubes has been achieved by several methods such as laser vaporization, arc discharge, and pyrolysis. In particular, growth of vertically aligned nanotubes is important to flat panel display applications. Recently, vertically aligned carbon nanotubes have been grown on glass by PECVD. Aligned carbon nanotubes can be also grown on mesoporous silica and Fe patterned porous silicon using CVD. In this paper, we demonstrate that carbon nanotubes can be vertically aligned on catalyzed Si substrate when the domain density of catalytic particles reaches a certain value. We suggest that steric hindrance between nanotubes at an initial stage of the growth forces nanotubes to align vertically and each nanotubes are grown in bundle.

Key Words : Carbon nanotube. Co-Ni alloy. surface morphology. HF dipping. NH_3 pretreatment. catalyst metal. nucleation seed

1. 서 론

탄소나노튜브는 탄소원자간의 결합구조에 따라 전기적 도체(Armchair 구조)가 되기도 하고 반도체(Zigzag 구조)가 되기도 한다. 또한 나노튜브의 벽 구조에 따라 단중벽 나노튜브(Single-walled Nanotube), 다중벽 나노튜브(Multi-wall Nanotube), 다발형 나노튜브(Rope Nanotube)로 분류된다.

탄소나노튜브는 FED 및 전자방출원, 리튬이온 2차전지전극, 연료전지, 초소형 고밀도 반도체소자, STM이나 AFM의 Tip, 미세 시스템의 미세 연결선, 초미세 파이프, 액체 주입 장치 등의 적용이 가능하고 가스센서와 각종 의료장치의 부속품으로서의 응용도 기대된다.

이러한 다양한 응용범위를 가진 탄소나노튜브의 합성은 전기방전법[1][2], 레이저 증착법[3], 전기방전법, 열분해법[4], 플라즈마 화학기상증착법[5]등의 다양한 방법을 통하여 고순도의 탄소나노튜브를 대량생산하기 위한 방향으로 진행되어 왔다. 그러나 이들 합성법에 의한 탄소나노튜브의 합성은 실제 응용에 필요한 나노튜브의 직경과 길이, 정렬상태들을 조절하기가 매우 곤란한 상황이다. 이러한 나노튜브의 합성에

서의 기술적인 문제로 인하여 탄소나노튜브를 FED(field emission display)에 응용하기 위한 노력에도 불구하고 아직은 실질적인 수준의 FED응용에 관한 가시적인 성과를 거두지 못하고 있다[6-9]. 특히 수직 배향된 탄소나노튜브합성은 FED의 emitter 응용에 있어서 매우 중요한 사항이다. 최근에 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 글라스 기판 위에서 수직 배향된 탄소나노튜브합성 결과가 보고되었다.[10] 또한 다공질 실리카 기판에서 열 화학기상증착법을 이용하여 수직 배향된 탄소나노튜브합성[11]과 다공질 실리콘 기판위에 Fe막을 패터하여 수직배향된 탄소나노튜브를 역시 열 화학기상증착법을 이용하여 합성한 결과가 보고되었다[12]. 그러나 다공질기판을 이용한 탄소나노튜브의 합성법은 길이 조절이 쉽지 않고 또한 다공질 기판에서는 구멍의 크기가 일정하지 않아서 탄소나노튜브의 직경의 조절이 어려운 실정이며, 또한 아직까지 수직 배향된 탄소나노튜브의 성장 메카니즘이 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 본 논문에서는 열 화학기상증착법을 이용해서 코발트-니켈 합금막이 증착된 실리콘 기판에서의 수직 배향된 탄소나노튜브의 합성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

비저항이 10-20 Ω cm인 P형 실리콘기판에 두께가 300 nm인 열산화막을 성장시켰다. 산화막위에 진공증착기를 사용하여 진공도가 10^{-6} Torr인 상태에서 상온으로 코발트-니켈 합금막을 1:1.5의 비율로 약 100-300 nm 두께로 증착시켰다. 산화막위에서 전이금속이 잘 접착되도록 아르곤 분위기에서 400 $^{\circ}$ C 온도로 20 min 동안 열처리를 실시하였다. 열처리된 시료들은 HF 용액에서 100-200 sec 동안 표면처리를 한 후

* 非 會 員 : 漢 陽 大 金 屬 材 料 工 學 科 · 工 博

** 正 會 員 : 群 山 大 電 氣 工 學 科 副 教 授 · 工 博

*** 準 會 員 : 群 山 大 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

§ 準 會 員 : 群 山 大 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

§§ 非 會 員 : 漢 陽 大 金 屬 材 料 工 學 科 教 授 · 工 博

接受日字: 2000年 4月 21日

最終完了: 2000年 7月 22日

석영보트를 사용하여 열CVD의 반응로 내부로 20 mm x 30 mm크기의 시료를 집어넣었다. 온도를 상승시키는 동안 전이금속의 산화를 방지하기 위하여 850 °C 온도에 도달하기까지 아르곤가스 200 sccm을 반응로 내부로 공급한 후, 850 °C에서 5-20 min 동안 암모니아 가스를 80 sccm 공급하여 전이금속의 표면을 식각하였다. 이어서 850-900 °C 온도에서 아세틸렌가스를 10-20 min 동안 15-40 sccm 정도를 반응로 내부로 흘려주어 탄소나노튜브를 성장시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 탄소나노튜브의 전자현미경사진을 보여주고 있다. 그림 1(a)에 의하면 탄소나노튜브는 기판(20 mm x 30 mm)위에서 수직 배향되어 합성된 것을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 표면상태가 매우 깨끗하고 탄소나노튜브의 길이가 거의 균일하게 5 μm정도이며, 직경이 약 200 nm인 것을 알 수 있다. 그림 1(a)에 보이는 탄소나노튜브의 하얀 덩어리는 전자현미경(JEOL, JSM-6400, 20kV)으로 탄소나노튜브의 단면을 보기 위하여 면도칼로 기판에 스크래치를 낼 때 떨어져 나온 부분이다.

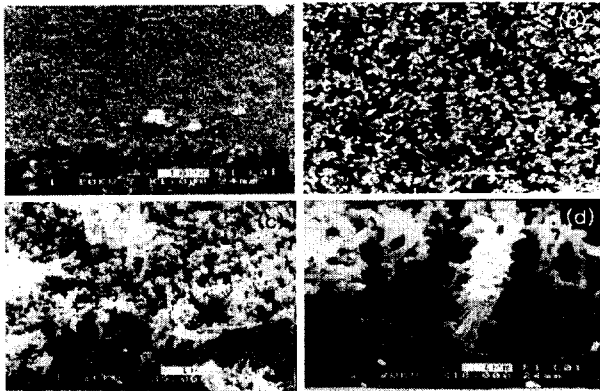


그림 1 850 °C에서 40sccm 10min동안 합성 시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진.모서리는 긁어내서 선명하게 보인다.(a) 20 mm × 30 mm 기판에서 수직배향 합성된 탄소나노튜브의 균일하게 분포된 표면사진, (b)표면을 확대한 사진, (c)긁어낸 모서리의 탄소나노튜브 경사면을 확대한 사진.(d) c를 확대한 사진

Fig. 1 SEM images of carbon nanotubes grown with gas flow rate of 40 sccm at 850 °C for 10 min. Edges are vividly visualized by peel-off with a razor. (a) A uniformly distributed morphology of vertically aligned carbon nanotubes in area of 20 mm × 30 mm, (b) magnified top view, (c) magnified tilted view of carbon nanotubes at the peeled edge, (d) magnified view of (c)

그림 1(b)에 의하면 각각의 탄소나노튜브가 분리되어 있고 tip이 윗쪽을 향하고 있는 것을 보여준다. 그림 1(c)는 탄소나노튜브가 고밀도로 성장된 양상을 잘 보여주고 있는데, 아랫부분에서 탄소나노튜브가 일부 휘어져 있으나 윗부분에서는 대체로 윗쪽을 향해서 직선형태인 것을 알 수 있다. 나노튜브의 밀도는 약 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 이고 일반적인 Spindt type 전

계방출어레이에서의 마이크로 탐침 평균밀도보다 대략 100배 더 큰 것을 알 수 있다. 그림 1(d)에서 일부 나노튜브는 초기 상태에서 구부러지는 것을 보여준다. 본 연구결과는 탄소나노튜브가 다공질기판 위에서 정렬된다는 이전의 연구결과 [10]와는 다르게 편평한 실리콘기판 위에서 단순한 표면처리만으로 수직방향으로 정렬되어 합성할 수 있는 것을 보여주고 있다.

본 연구결과 HF dipping과 암모니아 처리는 전이금속의 표면에서 고밀도의 핵 생성자리를 얻기위한 매우 중요한 과정임을 알 수 있었다. NH₃ 처리가 없으면 탄소나노튜브는 균일하게 성장될지라도 수직으로 정렬되지는 않았다. 따라서 암모니아처리가 탄소나노튜브를 실리콘기판 위에서 수직으로 정렬시켜 합성시키는데 아주 중요한 역할을 하는 것으로 고려된다.

그림 2는 성장된 탄소나노튜브의 TEM 영상이다. 그림 2(a)는 성장된 나노튜브가 대나무 구조를 가지고 있으며 두터운 외벽에 둘러 쌓여있음을 보여준다. 그림 2(b)는 나노튜브가 다중벽 구조이며 내부가 비어있는 상태임을 보여준다. 40만배로 확대 촬영한 TEM에 의하면 탄소나노튜브가 graphite sheet와 동일한 구조를 가지고 있고, sheet 사이의 간격이 역시 그래파이트와 같은 0.34 nm인 것을 알 수 있다. 사진에 의하면 탄소나노튜브는 안정된 결정구조를 갖고 있는 것으로 보이지만 특히 탄소나노튜브의 표면근처의 graphite sheet는 결정구조가 결함을 갖는 것으로 나타난다.

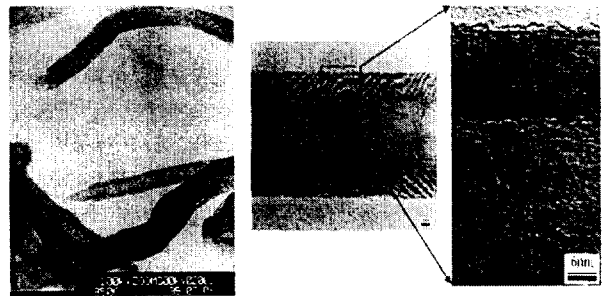


그림 2(a)

그림 2(b)

그림 2 Si 기판위의 Co-Ni 합금막에서 합성된 탄소나노튜브의 TEM사진

Fig. 2 TEM image of carbon nanotubes on Co-Ni alloy coated Si substrates

그림 3(a)와 그림 3(b)에서 보여주는 것처럼 HF dipping은 단순히 전이금속 표면을 식각하며, dipping 시간이 증가하면 표면거칠기가 증가하는 것을 알 수 있다. HF dipping에 추가적으로 실시하는 암모니아처리는 전이금속막의 표면을 더 식각시키고 결국 그림 3(c)에서 보여지는 것처럼 전이금속 덩어리내에 작은 전이금속 입자들을 형성시키는데, 이러한 작은 전이금속 입자들이 나노튜브의 수직배향 합성을 위한 nucleation seed로서 작용한다. 그림 3(c)에 나타난 바와같이 전이금속 덩어리내의 작은 전이금속 입자의 크기는 약 200 nm로써 탄소나노튜브의 직경과 거의 일치한다. 이것은 작은 전이금속 입자내에서 탄소원자의 확산이 전이금속 입자의 크

기에 의해 제한된다는 것을 강하게 암시한다. 암모니아처리를 하지 않으면 탄소나노튜브는 비교적 낮은 밀도로 표면에 누워있는 형태로 성장된다. Co-Ni 합금막을 전이금속으로 사용하는 경우, HF dipping과 암모니아처리는 탄소나노튜브를 수직으로 합성시키기 위하여 필수적으로 요구된다. 핵 생성 밀도가 적정수준에 도달할 경우, 수직방향이 아닌 다른 방향으로 합성되는 탄소나노튜브들은 인접한 탄소나노튜브들 사이의 서로 밀어내는 힘에 기인하여 그 방향으로 계속 성장되는 것이 제한된다. 따라서 성장방향을 바꾸어 수직방향을 계속 성장하게 된다. 이것은 그림 1(c)와 그림 1(d)에 나타난 바와같이 성장의 초기단계에서 어떤 구부러진 탄소나노튜브들에 의해서 확인될 수 있다. 탄소나노튜브들은 서로 반대어 발스 힘에 의해 쉽게 꾸러미(bundle)를 만들 수 있다.

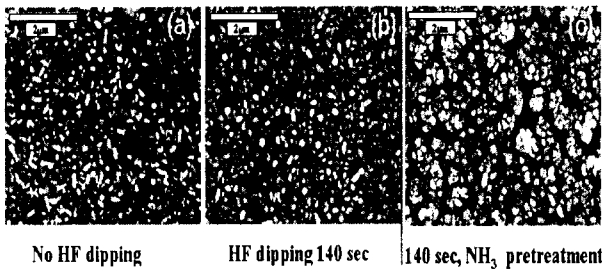


그림 3 Co-Ni 합금막의 표면 형상 SEM사진. (a) HF 처리를 하지 않은 표면. (b) 140초 동안 HF 처리 (c) 140초 동안 HF처리를 실시한 후 반응로에서 10분 동안 NH₃ 전처리과정을 거친 표면 사진

Fig. 3 SEM images of surface morphology for Co-Ni alloy, (a) without HF dipping, (b) HF dipping for 140 sec, and (c) HF dipping for 140 sec followed by NH₃ pretreatment for 10 min within the reactor

그림 4는 Raman spectrum이다. 1575cm⁻¹에서의 깨끗한 G-line과 1596.3cm⁻¹에서의 작은 피크는 합성된 탄소나노튜브가 다중벽 탄소나노튜브임을 보여준다.

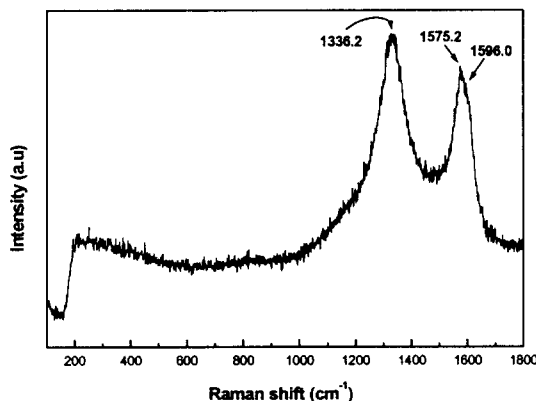


그림 4 Si기판위의 Co-Ni 합금막에 합성된 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼

Fig. 4 Raman spectrum of carbon nanotubes on Co-Ni coated Si substrates

또한 1336.2cm⁻¹피크는 graphite sheet 결합구조가 결합을 가지거나 탄소나노튜브 외벽에 carbonaceous particle이 탄소나노튜브의 벽면에 존재하는 것을 의미한다. 따라서 Raman spectrum의 분석결과는 열 화학기상증착법에 의한 탄소나노튜브가 다중벽 탄소나노튜브이고 탄소나노튜브 표면근처의 graphite sheet가 결합구조를 가지고 있으며, 또한 탄소나노튜브의 벽면에 carbonaceous particle이 존재하는 것을 보여준다.

4. 결 론

열 화학기상증착법으로 Co-Ni 합금막이 증착된 편평한 실리콘기판위에 대면적으로 균일하게 탄소나노튜브를 수직방향을 정렬시켜 합성시켰다. 연구결과에 의하면 전이금속 입자의 밀도가 적정수준에 도달될 경우, 전이금속막위에서 탄소나노튜브가 수직으로 정렬되어 성장되는 것을 확인할 수 있었다. 성장의 초기단계에서는 탄소나노튜브사이에서 steric hindrance에 의해서 탄소나노튜브가 수직으로 합성되었다.

참 고 문 헌

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature (London) 354, 56-58 (1991).
- [2] Journet C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. Nature (London) 388, 756-758 (1997).
- [3] Thess, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science 273, 483-487 (1996).
- [4] Terrones, M. et al. Controlled production of aligned-nanotube bundled. Nature (London) 388, 52-55 (1997).
- [5] Saito, Y. et al. Conical beams from open nanotubes. Nature (London) 389, 554-555 (1997).
- [6] de Heer W. A. et al. A carbon nanotube field-emission electron source. Science 270, 1179-1180 (1995).
- [7] Collins, P. G., Zettl, A. Unique characteristics of cold cathode carbon nanotube matrix field emitters. Phys. Rev. B55, 9391-9399 (1997).
- [8] Wang, Q. H. et al. A nanotube-based field-emission flat panel display. Appl. Phys. Lett. 72, 2912-2913 (1998).
- [9] Ren, Z. F. et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. Science 282, 1105-1107 (1998).
- [10] Li, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. Science 274, 1701-1703 (1996).
- [11] Fan, S. et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. Science 283, 512-514 (1999).
- [12] Kong, J. et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. Nature (London) 395, 878-881 (1998).

저 자 소 개



유 재 은 (柳 在 銀)

1963년 6월 4일생. 1987년 한양대 금속재료공학과 졸업(학사). 1990년 한양대 금속재료공학과 졸업(석사). KIST 금속부 근무(1990-1992). 일진그룹 신규사업팀 근무(1992-2000). 1999년 한양대 금속재료공학과 졸업(공학). 현재 일진그룹 나노기술연구소 소장

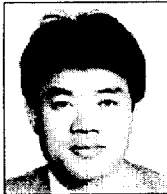
Tel : 02-7665-7114, Fax : 02-3665-7986

E-mail : lionyoo@iljin.co.kr



손 권 희 (孫 權 熙)

1973년 12월 28일생. 1999년 군산대 공과대학 전기공학과 졸업(학사). 현재 동 대학원 석사과정(2년). 군산대 전기공학과 석사과정



이 철 진 (李 鐵 眞)

1982. 2 : 고려대학교 공과대학 전기공학과(학사). 1984. 2 : 고려대학교 대학원 전기공학과 전자재료 및 반도체 전공 (석사). 1993. 2 : 고려대학교 대학원 전기공학과 전자재료 및 반도체 전공 (박사). 1983. 12

~ 1991. 9 : 삼성전자(주) 반도체연구소 선임연구원 (Thin Film Division Leader for 64K-DRAM, 256K-DRAM, 1M-DRAM, 4M-DRAM, 16M-DRAM Development project). 1996. 8 ~ 1997. 7 : 일본 동북대학 개원 연구원 (SiGe Epitaxial Growth). 1993. 9 ~ 현재 : 군산대학교 공과대학 전자정보공학부 부교수

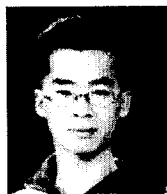
Tel : 063-469-4744, Fax : 063-460-4744

E-mail : cjlee@ks.kunsan.ac.kr



신 동 혁 (申 東 赫)

1954년생. 1976년 서울대학교 공학사. 1979년 한국과학기술원 석사. 1982년 한국과학기술원 공박. 현재 한양대학교 금속재료공학과 교수



이 태 재 (李 泰 宰)

1975년 1월 4일생. 2000년 군산대 공과대학 전기공학과 졸업(학사). 현재 동대학원 석사과정 (2년)