

암모니아 식각 가스 도입에 의한 고순도 탄소나노튜브의 합성

Carbon Nanotube Synthesis with High Purity by Introducing of NH₃ Etching Gas

이 선우* · 이 봉주†
(Sunwoo Lee · Boong-Joo Lee)

Abstract – Multi-walled carbon nanotubes were synthesized on Ni catalyst using thermal chemical vapor deposition. By introducing ammonia gas during the CNT synthesis process, clean and vertically aligned CNTs without impurities could be prepared. As the ammonia gas increased a partial pressure of hydrogen in the mixed gas during the CNT synthesis process, we could control the CNT synthesis rate appropriately. As the ammonia gas has an etching ability, amorphous carbon species covering the catalyst particles were effectively removed. Therefore catalyst particles could maintain their catalytic state actively during the synthesis process. Finally, we could obtain clean and vertically aligned CNTs by introducing NH₃ gas during the CNT synthesis process.

Key Words : Carbon nanotube synthesys, High purity, NH₃ etching gas, Activation, Vertically aligned CNTs

1. 서 론

탄소나노튜브는 발견된 이래[1], 전기, 전자, 화학, 재료, 기계 분야 등의 여러 분야에서 많은 관심을 받으며 연구가 진행되었지만, 상용화를 위해서는 많은 어려움을 겪고 있다. 이 중에서 상용화에 가장 근접한 부분이 탄소나노튜브를 도입하여 재료의 특성을 향상시키고자 하는 복합재료 분야이다[2]. 탄소나노튜브의 높은 탄성, 우수한 전도성, 가벼운 질량, 우수한 기계적인 강도를 활용하여[3,4] 고분자 재료나 금속 재료의 특성을 향상시키려는 시도이다[5,6]. 탄소나노튜브를 이용한 복합재료의 제조를 위해서는 탄소나노튜브의 제조 원가를 낮출 필요가 있으며, 또 하나 중요한 것이 불순물을 포함하지 않는 깨끗한 탄소나노튜브의 제조이다.

불순물을 포함하지 않는 깨끗한 탄소나노튜브를 얻는 방법은 합성된 탄소나노튜브로부터 불순물을 제거하여 정제하는 방법이 있다. 탄소나노튜브의 정제 방법으로는 화학 약품을 사용하여 탄소나노튜브에 비해 비교적 화학적인 내성이 작은 비정질 탄소 물질을 용융시켜 제거하는 습식 정제법과[7,8] 고온에서 산소와 비정질 탄소 물질만을 선택적으로 반응시켜 연소시키는 건식 정제법이 있다[9,10]. 습식 정제법은 비정질 탄소 물질 외에도 촉매로 사용된 금속도 제거할 수 있는 장점이 있다. 건식 정제법은 산소 가스를 이용한 비정질 탄소 물질의 선택적인 연소 후에 분위기 가스를 불활성 가스로 전환하여 온도를 더욱 높여 탄소나노튜브의 결함을 복구하는 공정을 연속으로 진행할 수 있는 장점을 가지고 있다[11]. 습식 정제법과 건식 정제법을 연속적으로

적용하여 촉매와 비정질 탄소 물질의 제거와 동시에 탄소나노튜브의 결함도 복구하는 방식을 채택하여 정제 공정을 진행하는 것이 우수한 탄소나노튜브를 얻을 수 있는 방법이다. 그렇지만 이와 같은 정제 방법은 탄소나노튜브의 합성 외에 추가적으로 진행하는 공정이기 때문에 비용과 시간적인 측면에서 불리한 공정임에는 틀림없다.

본 논문에서는 탄소나노튜브의 합성 후에 탄소나노튜브와 함께 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위한 추가적인 정제 공정으로 인한 비용과 시간을 단축할 수 있는 방법으로써 반응가스와 캐리어 가스 외에 암모니아 가스를 도입함으로써 탄소나노튜브의 합성과 동시에 비정질 탄소 물질과 같은 불순물을 제거할 수 있는 방법을 제안한다. 또한, 암모니아 가스가 탄소나노튜브의 합성 공정 중에 비정질 탄소와 같은 불순물을 제거할 수 있는 원리와 그로 인한 탄소나노튜브의 효과적인 성장 메커니즘에 대해 고찰한다.

2. 실험

본 연구에서는 아세틸렌 가스(C₂H₂)를 반응가스로 사용하고 아르곤 가스(Ar)를 캐리어 가스로 이용하는 열 기상합성법을 사용하여 다중겹 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브의 합성과 동시에 불순물을 제거하기 위해 암모니아 가스(NH₃)를 도입하였다. 사용된 기판의 크기는 15 mm × 15 mm이며, n-type Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 촉매로 사용된 니켈은 RF 스퍼터를 이용하여 증착하였으며, 촉매 입자의 크기를 작고 균일하게 하기 위해서 10 W의 낮은 스퍼터링 전력에서 1시간 동안 증착하였다. 탄소나노튜브의 합성은 직접 제작한 수평 반응관 형태의 열 기상합성 장치를 이용하였으며, 그림 1에 합성 장치의 개략도를 나타낸다.

반응관의 중앙에 촉매를 중착한 기판을 장착하고, 아르곤 가스 (100 sccm) 분위기에서 700 °C까지 승온한 후에 온도가 안정되면 반응가스인 아세틸렌 가스(50 sccm)와 식각 가스인 암모니아 가스(0 ~ 30 sccm)를 도입하여 10분간 탄소

* Dept. of Electrical Information, Inha Technical College, Korea

† Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Namseoul University, Korea

E-mail bjlee@nsu.ac.kr

Received : March 2, 2013; Accepted : May 7, 2013

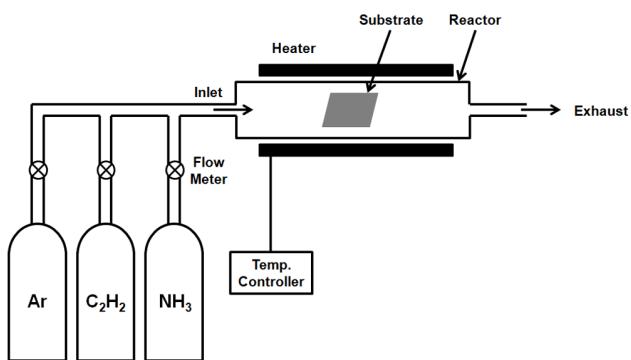


그림 1 탄소나노튜브 합성 장치의 개략도

Fig. 1 Schematic of carbon nanotube synthesis system

나노튜브의 합성을 진행하였다.

주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-550, 30 kV)을 이용하여 합성된 탄소나노튜브의 밀도 변화와 길이를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

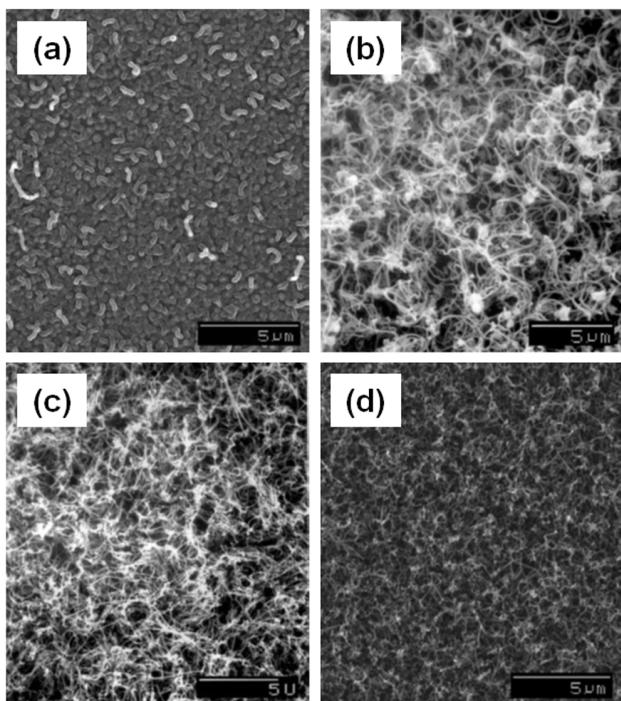


그림 2 암모니아 가스의 유량을 달리하여 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 평면 이미지; (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm

Fig. 2 Plane SEM images of CNTs synthesized with different NH₃ gas flow; (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm

암모니아 가스의 유량을 0 ~ 30 sccm 으로 변화시켜 합성한 탄소나노튜브를 SEM으로 관찰한 평면 이미지는 그림 2와 같다.

암모니아 가스를 사용하지 않고 합성한 탄소나노튜브 샘

플의 결과인 그림 2(a)에는 촉매를 덮고 있는 비정질 탄소 물질과 소량의 탄소나노튜브가 발견되었다. 식각 가스로써 암모니아 가스를 사용한 샘플에서는 그림 2(a) ~ 그림 2(d)의 결과와 같이 불순물을 포함하지 않은 탄소나노튜브가 성장한 것을 알 수 있다. 또한, 암모니아 가스의 유량을 증가시킴에 따라 합성된 탄소나노튜브의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

암모니아 가스의 유량을 달리하여 합성한 탄소나노튜브의 길이를 측정하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 단면 이미지를 분석하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 암모니아 가스를 도입하지 않고 합성한 샘플의 경우에는 탄소나노튜브의 길이가 암모니아 가스 유량의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 3(a) ~ (d)에 나타낸 것처럼 0 sccm의 유량에는 크기의 변화가 없으나, 10 sccm의 유량에서는 1.9 μm, 20 sccm 유량에서는 5.7 μm, 30 sccm 유량에서는 35 μm의 길이를 각각 나타내었다.

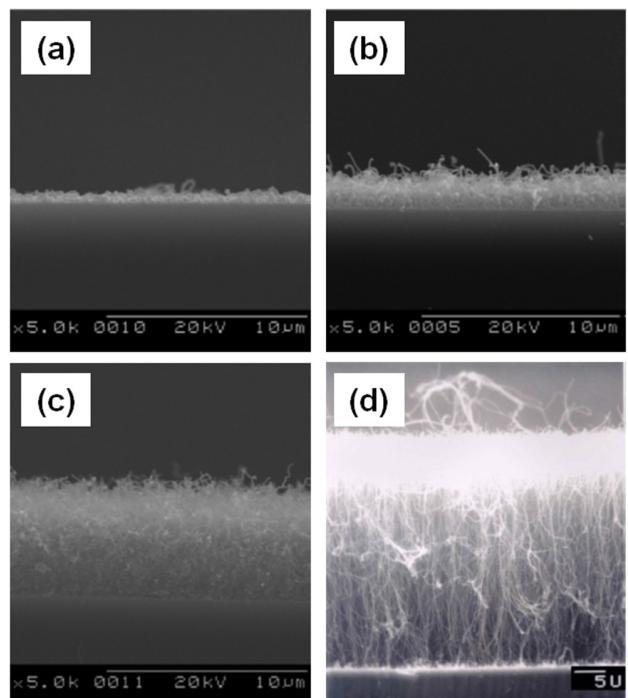


그림 3 암모니아 가스의 유량을 달리하여 합성한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 단면 이미지; (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm

Fig. 3 Vertical SEM images of CNTs synthesized with different NH₃ gas flow; (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm

탄소나노튜브의 합성 공정 중에 아세틸렌 가스의 분해 속도가 너무 빠르면 분해된 탄소종이 촉매 입자를 덮어서 촉매의 기능을 잃게 만드는 경우가 발생한다[12]. 이런 경우에는 반응가스의 분해속도를 낮추어 탄소종의 분압을 낮추거나[13], 촉매 입자를 덮고 있는 비정질 탄소 물질을 제거해서 촉매의 기능을 지속시킬 필요가 있다[14]. 본 연구에서

도입한 암모니아 가스는 합성 공정 중에 반응가스의 분해속도의 변화가 없이도 암모니아 가스로부터 분해된 수소 가스의 분압이 증가하여 결과적으로 탄소종의 분압이 상대적으로 낮아지게 된다. 이를 통해 합성 속도를 조절할 수 있게 된다. 또한, 암모니아 가스는 반도체 공정에서 식각 공정에 사용되는 식각 가스로써 본 연구에서는 촉매입자를 덮고 있는 비정질 탄소 물질을 식각하여 촉매를 활성상태로 유지하는 역할을 할 수 있다. 따라서 암모니아 가스의 유량을 증가시킴에 따라 탄소종의 분압이 낮아지고, 식각 작용이 활성화되어 활성상태의 촉매의 밀도가 증가하여 탄소나노튜브의 합성이 촉진되는 것을 알 수 있다. 이상의 탄소나노튜브의 합성 공정에서 암모니아 가스의 역할을 도식화하여 그림 4에 나타내었다.

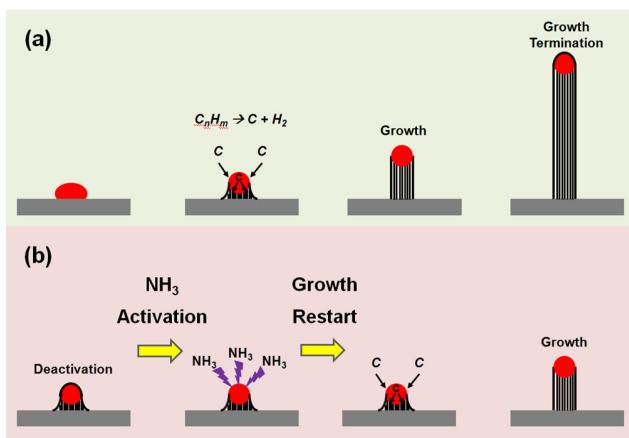


그림 4 탄소나노튜브 합성 공정에서 암모니아 가스의 역할 메커니즘

Fig. 4 Schematic mechanism of role of NH₃ gas during the CNT synthesis process

반응가스인 아세틸렌 가스의 분해속도가 빨라서 탄소종의 분압이 높아져서 비정질 탄소 물질이 촉매 입자를 덮어 촉매의 기능을 잃게 한 경우에, 암모니아 가스가 촉매 입자로부터 비정질 탄소 물질을 식각하여 제거함으로써 촉매를 활성상태로 유지하는 메커니즘을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 합성 공정 중에 암모니아 가스를 도입하여 불순물을 포함하지 않으며 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 합성하였다. 합성 중에 암모니아 가스를 도입하지 않은 경우에는 비정질 탄소 물질이 촉매 입자를 덮어서 탄소나노튜브의 성장을 멈추게 하는 현상이 발생하였다. 암모니아 가스를 도입한 경우에는 암모니아 가스가 수소 가스의 분압을 증가시켜 탄소 종의 분압을 상대적으로 낮추는 역할을 하여 합성 속도를 조절할 수 있게 된다. 또한, 암모니아 가스가 촉매입자를 덮고 있는 비정질 탄소 물질을 식각하여 촉매를 활성상태로 유지하는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 이러한 암모니아 가스의 역할로부터 우리

는 불순물을 포함하지 않고 기판에 대해 수직하게 정렬된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

References

- [1] Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56, 1991.
- [2] Arup R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, Tao Liu, Satish Kumar, Lars M. Ericson, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, "Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite", *Polymer*, vol. 44, pp. 2373-2377, 2003.
- [3] K. Balasubramanian and M. Burghard, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", *Small*, vol. 1, No. 2, pp. 180-192, 2005.
- [4] R. Khare and S. Bose, "Carbon Nanotube Based Composites-A Review", *J. Minerals & Mater. Char. & Eng.*, vol. 4, No. 1, pp. 31-46, 2005.
- [5] S. A. C. Carabineiro, M. F. R. Pereira, J. N. Pereira, C. Caparros, V. Sencadas and S. Lanceros-Mendez, "Effect of the carbon nanotube surface characteristics on the conductivity and dielectric constant of carbon nanotube/poly(vinylidenefluoride) composites", *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, pp. 1-5, 2011.
- [6] Q. Zhao , M. Buongiorno Nardelli , W. Lu , and J. Bernholc, "Carbon Nanotube-Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors?", *Nano Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 847-851, 2005.
- [7] Yu G, Gong J, Wang S, Zhu D, He S, Zhu Z., "Etching effects of ethanol on multiwalled carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 44, pp. 1218 - 1224, 2006.
- [8] Osswald S, Havel M, Gogotsi Y., "Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, pp. 728 - 736, 2007.
- [9] Li W, Bai Y, Zhang Y, Sun M, Cheng R, Xu X, et al., "Effect of hydroxyl radical on the structure of multiwalled carbon nanotubes", *Synth. Met.* vol. 155, pp. 509 - 515, 2005.
- [10] Lee YJ, Kim HH, Hatori H., "Effects of substitutional B on oxidation of carbon nanotubes in air and oxygen plasma", *Carbon*, vol. 42, pp. 1053 - 1056, 2004.
- [11] Wei J, Ci L, Jiang B, Li Y, Zhang X, Zhu H, et al. "Preparation of highly pure double-walled carbon nanotubes". *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 1340 - 1344, 2003.
- [12] T.Y. Kim, K.R. Lee, K.Y. Eun, et al., The 2002 Korea-US Symposium on Phase Transformations of Nano-Materials Proceedings, 2002
- [13] K. Tanaka, T. Yamamoto, K. Fukui, "The science and technology of carbon nanotubes", Elsevier Science Press, 1999.

- [14] M. Chhowalla,a) K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5308–5317, 2001.

저 자 소 개



이 선 우 (李 善 雨)

1997년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1999년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 2004년 일본 University of Tokyo 대학원 전자공학과 졸업 (공학박사). 2004-2010년 삼성전자 반도체연구소 책임연구원. 2010-현재 인하공업전문대학 전기정보과 조교수

Tel : (032) 870-2194

Fax : (032) 870-2507

E-mail : swlee@inhatc.ac.kr



이 봉 주 (李 鵬 周)

1996년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1998년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 2003년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사). 1998-2004년 (주)아크로센스 책임연구원. 2004-2007년 LG전자 디지털디스플레이 연구소 책임연구원. 2007-현재 남서울대학교 전자공학과 조교수

Tel : (041) 580-2702

Fax : (041) 580-2902

E-mail : bjlee@nsu.ac.kr