

기상합성법을 이용한 탄소나노튜브의 대량합성

Mass production of carbon nanotubes using Vapor Phase Growth

류승철, 이태재, 이철진
(Seung Chul Lyu, Tae Jae Lee, Cheol Jin Lee)

Abstract

Multiwalled carbon nanotubes were massively produced by the catalytic reaction of $C_2H_2 - Fe(CO)_5$ mixture at 750 - 950 °C in a quartz tube reactor and over quartz substrates. Well-aligned MWNT array grows perpendicular to the quartz tube reactor and the quartz substrates at an average of 60 nm in diameter and up to several thousands of micrometers in length. This method does not require any pretreatment of substrates and CNTs are grown at atmospheric pressure. It could be suitable for mass production of multiwalled nanotubes. Scanning electron microscope and transmission electron microscope images of the nanotubes deposited on the substrates allowed us to monitor the quality of MWNTs grown under different operating conditions.

Key Words : Carbon nanotube, Multiwalled carbon nanotube, Chemical vapor deposition,
Catalytic reaction, Vapor phase growth

1. 서론

1991년에 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 이지마(Iijima) 박사에 의해 탄소나노튜브[1]가 발견되었다. 탄소나노튜브는 그래파이트 면(graphite sheet)이 수 nm 이하의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 그래파이트 면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 탄소나노튜브의 종류는 벽을 이루고 있는 결합 수에 따라서 단중벽 나노튜브 (single wall nanotube), 다중벽 나노튜브 (multiwalled nanotube), 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 구분한다. 탄소나노튜브는 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성에서 우수한 특성을 가지

고 있어서 많은 응용 가능성을 보여주고 있다. 이러한 탄소나노튜브의 합성방법은 처음에는 전기방전법(arc-discharge)[2]이 주류를 이루었으나, 이후로 레이저증착법 (laser vaporization)[3], 열분해법 (pyrolysis)[4]이 제시되었다. 이들 방법은 탄소나노튜브를 합성한 후, 고순도를 얻기 위해서는 복잡한 정제과정을 거쳐야 하며, 또한 구조제어 및 수직배향 합성이 어려운 단점을 갖고 있다. 탄소나노튜브를 수직배향으로 합성할 수 있는 CVD법(화학기상증착법, chemical vapor deposition)은 열 CVD법[5], DC 플라즈마 CVD법[6], RF 플라즈마 CVD법, 마이크로 플라즈마 CVD법으로 구분할 수 있다. 이러한 CVD 방법은 기존의 전기방전법이나 레이저증착법에서는 불가능한 탄소나노튜브의 수직배향합성이 가능할뿐만 아니라 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판합성이 가능하며 나아가서는 탄소나노튜브의 구조제어가 용이한 장점을 가지고 있으나 대량합성에

* 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 군산대학교,
Fax: 063-469-4744
E-mail : nanotubes@hanmail.net)

적합하지 않는 단점을 가지고 있다. 한편 최근에 탄소나노튜브를 대량합성할 수 있는 방법으로 기상성장법(vapor phase growth)[7]이 제시되고 있다. 이 방법은 기판을 사용하지 않고 반응로내부로 촉매급속 소오스와 탄화가스를 동시에 공급하여 반응로 내벽과 반응로 내부 공간에서 기상반응으로 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로써 대량합성에 유리한 장점을 가지고 있다. 수소저장 연료전지[8], 고기능 복합체, 전자파차폐 등의 응용에 탄소나노튜브를 응용하기 위해서는 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 기술이 반드시 필요하게 된다. 본 논문에서는 응용연구에 필요한 고순도의 탄소나노튜브를 기상합성법으로 대량으로 합성하여 성장특성과 구조 및 결정성을 평가하였다.

2. 실험

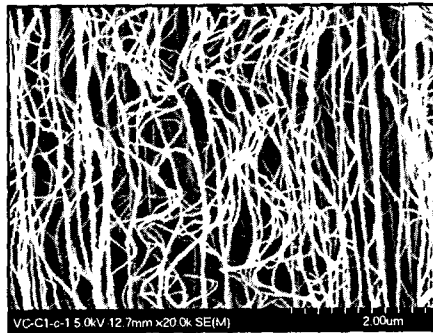
본 연구에 사용된 기상합성장치에서는 반응가스인 C_2H_2 와 유기금속촉매로서 Iron pentacarbonyl ($Fe(CO)_5$)을 반응로에 동시에 흘려줌으로서 탄소나노튜브 합성을 합성시킨다. $Fe(CO)_5$ 의 기화온도는 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 이고 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해되기 시작한다. 분해된 Fe 원자는 기상에서 cluster를 형성하면서 탄소나노튜브 성장을 위한 핵을 형성한다. 상온을 유지하고 있는 $Fe(CO)_5$ 용기에 가스를 bubbling 시켜 $600 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지되는 반응로를 통과시켜 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브의 합성이 완료된 후 반응로의 온도를 Ar 가스 분위기에서 상온까지 내려준다. 합성된 탄소나노튜브는 반응로 내부인 켈츠튜브벽면에 쌓여있다. 탄소나노튜브의 길이, 직경, 수율을 평가하기 위하여 각각의 조건에 대하여 SEM 분석을 실시하였고, 탄소나노튜브의 구조와 결정성을 관찰하기 위하여 TEM 분석과 Raman 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

고품질의 다중벽 탄소나노튜브가 반응로의 석영튜브 내부 벽면에 $600 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 대량으로 합성이 되었다. 그림 1(a), (b)는 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 전체 가스유량을 2000 sccm 흘려 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 탄소파티클이나 탄소덩어리가 없는 고순도의 탄소나노튜브가 균일하게 성장된 것을 보여준다. 탄소나노튜브의 성장길이는 약 $930\text{ }\mu\text{m}$ 정도이며, 탄소나노튜브의 직경은 80 nm 정도로 관찰되었다. 그림 1(c), (d)는 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 전체 가스유량을 3000 sccm 흘려 성장한 탄소나노튜브의 SEM 사진



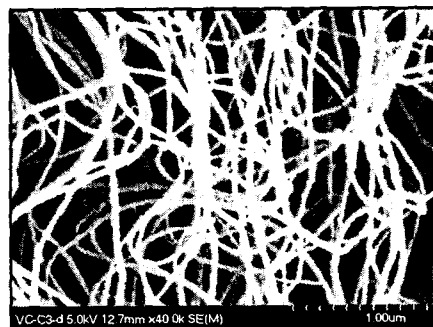
(a)



(b)



(c)

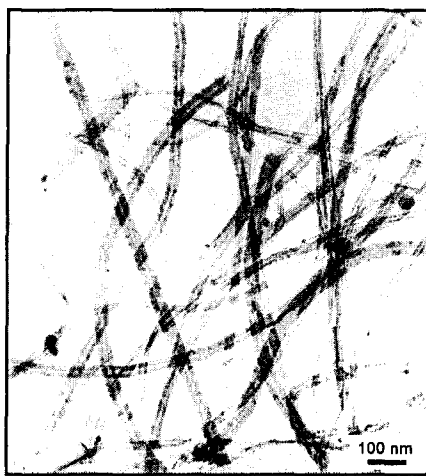


(d)

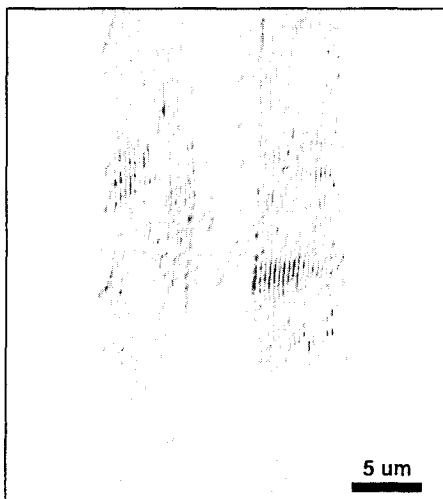
FIG. 1. SEM images of CNTs using vapor phase growth. (a), (b) Ar 2000 sccm (c), (d) Ar 3000 sccm

이다. 역시 고순도의 탄소나노튜브가 대량으로 합성되었으며, 탄소파티클은 관찰되지 않았다. 합성된 탄소나노튜브의 길이는 $1830\ \mu\text{m}$ 정도이고, 직경은 $70\ \text{nm}$ 정도였다. 이상의 결과로부터 Ar 가스의 유량이 증가함에 따라 합성된 탄소나노튜브의 직경은 거의 변화가 없었지만 길이는 증가함을 보여주었다. 또한 Ar 가스의 유량에 관계없이 고순도의 탄소나노튜브가 대량으로 합성된 것을 관찰할 수 있었다.

기상합성법에 의해 대량으로 합성된 탄소나노튜브의 구조적 특성을 알아보기 위하여 TEM 분석을 하였다.



(a)



(b)

FIG. 2. TEM image of CNTs using vapor phase growth. (a) TEM, (b) HRTEM

그림 2(a)는 $950\ ^\circ\text{C}$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 저배율 TEM 사진이다. 내부가 비어있는 다중벽 구조이고, 마디가 거의 관찰이 되지 않았으며, 탄소나노튜브의 내경은 거의 변화하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그리고 탄소나노튜브 중간 부분에 까맣게 보이는 촉매 금속이 있는데, 이 촉매 금속을 중심으로 탄소나노튜브가 사방으로 성장되는 것을 알 수 있다. 이것은 기관위의 촉매 금속위에서 탄소나노튜브가 합성되는 방법과 아주 유사하다. 즉, 촉매 금속만 있으면 탄소나노튜브는 기관의 존재여부에 무관하게 촉매금속을 매개체로 성장한다. 그림 2(b)는 $950\ ^\circ\text{C}$ 에서 성장시킨 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진이다. 관찰된 모든 탄소나노튜브는 내부가 비어있는 다중벽 구조이고, 마디가 거의 관찰이 되지 않았다. 성장된 다중벽 탄소나노튜브의 그래파이트 면의 간극은 약 $0.34\ \text{nm}$ 인 것을 관찰하였으며, 탄소나노튜브의 wall 내부에 있는 그래파이트면의 결정 구조는 아주 안정된 형태를 보이고 있으나 탄소나노튜브의 내벽과 외벽의 그래파이트 면은 약간 결합이 있는 결정구조를 보여주고 있다.

그림 3은 본 연구실에서 합성된 탄소나노튜브의 Raman spectrum을 보여주고 있다.

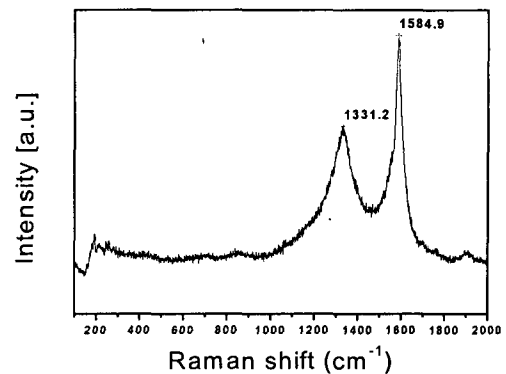


FIG. 3. Raman spectrum of CNTs using vapor phase growth.

본 연구에서는 $632.8\ \text{nm}$ 파장을 갖는 He-Ne 레이저를 장착한 Micro-Raman spectroscopy가 사용되었다. $1584.8\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-line 피크와 $1331.2\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 결합을 가진 그래파이트 구조를 나타내는 D-line 피크

가 모두 뚜렷하게 나타냄으로써 기상합성법에 의해 합성된 탄소나노튜브가 안정된 결정구조를 가지지만 표면에서는 결함이 있는 그래파이트 구조를 갖는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 TEM 분석과도 잘 일치한다. 이러한 결과는 기상합성법에 의해 성장된 탄소나노튜브가 열화학기상증착법에 의해 성장된 탄소나노튜브와 마찬가지로 안정된 결정구조를 가지지만 외벽에는 결함을 가지고 있다는 것을 나타낸다.

Science, 285, 91 (1999)

4. 결론

기상합성법으로 $Fe(CO)_5$ 와 C_2H_2 를 사용하여 950 °C에서 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하였다. 가스유량이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 성장 길이가 증가하였고 직경은 균일한 분포를 보이고 있다. 이때 성장된 탄소나노튜브는 가스유량에 관계없이 모두 다중벽 구조를 가지고, 나노튜브 wall 내부에 있는 그래파이트 면의 결정구조는 아주 안정된 형태를 보이지만 나노튜브의 외벽과 내벽에는 결함 구조를 가진 그래파이트 면이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 마디가 거의 관찰이 되지 않았다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, *Nature (London)* 354, 56 (1991)
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature* 391, 466 (1998)
- [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. Terrones, 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] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen, and J. M. Gibson, *Nature* 381, 678 (1996)
- [6] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282, 1105 (1998)
- [7] H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, and Dresselhaus, *Appl Phys.* 72, 3282 (1998)
- [8] P. Chen, N. Wu, J. Lin and K.E. Fan,