

열 CVD에 의한 탄소나노튜브 성장 및 구조의 온도의존성

Temperature dependence on the growth and structure of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition

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

Abstract

Vertically aligned carbon nanotubes are grown on iron-deposited silicon oxide substrates by thermal chemical vapor deposition of acetylene gas at the temperature range 750~950°C. As the growth temperature increases from 750 to 950 °C, the growth rate increases by 4 times and the average diameter also increases from 30 nm to 130 nm while the density increases progressively with the growth temperature and a higher degree of crystalline perfection can be achieved at 950 °C. This result demonstrates that the growth rate, diameter, density, and crystallinity of carbon nanotubes can be controlled with the growth temperature.

Key Words : carbon nanotube, CVD, catalyst, graphite structure, crystallinity

1. 서론

탄소나노튜브는 독특한 전기적·기계적 특성들로 인하여 많은 분야에서 응용에 고려되고 있다[1-3]. 탄소나노튜브의 생산을 위하여 arc discharge[4], laser vaporization[5], pyrolysis[6], plasma CVD[7], thermal CVD[8]를 포함하는 다양한 합성방법들이 개발되었는데, 그 중에서 CVD를 사용한 다중벽 탄소나노튜브의 합성은 고순도, 고수율, 선택적성장, 수직정렬이 가능하다는 장점 때문에 많은 관심을 모으고 있다[9-11]. 탄소재료의 구조는 반응온도, 촉매, 반응가스 등의 성장요소에 의존한다는 것은 이미 알려져 있다. 성장조건의 정밀한 제어는 탄소재료들의

구조를 나노미터 수준에서 설계할 수 있게 한다. 특히 성장온도는 많은 응용분야에서 필요로하는 탄소나노튜브의 선택적인 성장과 제어에 결정적인 요소이다. 몇몇 연구그룹들이 CVD 공정의 성장요소들을 변화시킴으로써 탄소나노튜브의 성장이 제어될 수 있음을 보고했다[12-14]. 그러나, 열 CVD를 사용한 탄소나노튜브의 온도제어 성장에 대한 체계적인 연구가 아직 충분하지 못한 실정이다. 본 연구에서는 탄소나노튜브의 성장에 미치는 온도효과를 다루었다. 열 CVD에서 Fe 금속막이 증착된 실리콘 산화막(SiO₂)기판위에 750~950 °C 온도범위에서 아세틸렌 가스를 사용하여 수직정렬된 탄소나노튜브를 합성하였다.

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

2. 실험방법

비저항이 15.Ωcm인 20 mm × 30 mm 크기의

P-type (100)면의 실리콘 기판에 산화막을 약 300 Å 정도로 성장시킨 후, 진공증착기에 장착하고 약 2×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 30 nm의 두께로 Fe 금속막을 증착한다. 금속막이 증착된 기판을 열 CVD 반응관 내부에 집어넣는다. 설정된 온도에 도달할 때까지 촉매금속막의 산화를 방지하기 위하여 반응로 내부로 Ar 가스를 1000 sccm 정도 흘려준다. 나노크기의 촉매금속 덩어리를 형성하기 위하여 750~950°C 온도범위에서 암모니아 가스 100 sccm을 20분 동안 흘려준다. 탄소나노튜브는 암모니아 전처리 과정과 동일한 온도에서 아세틸렌 가스 30 sccm을 10분간 흘려주어 성장시켰다. 탄소나노튜브의 직경, 길이, 균일도, 밀도 등의 분석을 위하여 SEM(Hitachi S-800, 30 kV)을 사용하였고, 결정성 및 구조평가를 위하여 TEM(Philips, CM20T, 200 kV)분석 및 TGA(TA instrument TGA 2050)분석과 Raman 분석을 하였다. 이때 Raman 분석에 사용된 Laser는 632.8 nm의 파장을 갖는 He-Ne Laser가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

그림. 1 은 각각의 750~950°C 온도에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 성장된 모습을 구체

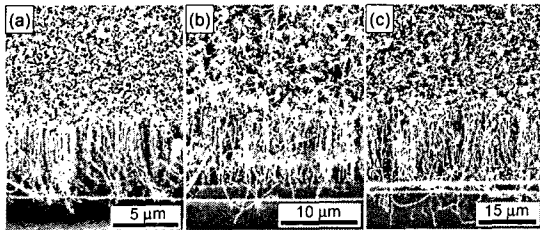


그림. 1 Fe 금속막이 증착된 SiO₂ 기판위에 수직으로 잘 정렬된 탄소나노튜브의 SEM 사진. (a) 750 °C (b) 850 °C (c) 950 °C

적으로 보기 위하여 edge 부분을 면도날로 긁어 제거하였다. 모든 성장온도에서 기판에 수직으로 정렬된 탄소나노튜브가 동일하게 성장되었으며 750, 850, 950 °C에서 각각 5, 10, 20 μm 길이로 균일하게 성장된 탄소나노튜브를 보여준다. 수차례의 실험결과로부터, 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 평균성장속도는 각각 0.5 ± 0.05 , 1.0 ± 0.1 , 2.0 ± 0.2 μm/min 로 온도가 750~950°C로 상승함에 따라서 4배의 성장속도 증가를 나타내었다. 이 자료는 그림. 2에 그래프로 나타내었다. 탄소나노튜브의 직경은 750, 850, 950 °C에서 각각 20~40 nm, 40~80 nm,

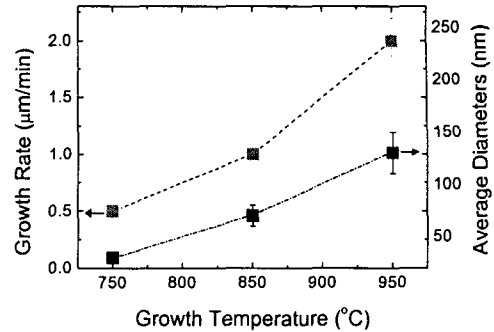


그림. 2 성장온도의 함수로 나타낸 탄소나노튜브의 성장속도와 직경

90~170 nm이며, 평균직경은 60 ± 10 , 130 ± 20 nm로 나타났다. 이것은 탄소나노튜브의 평균직경이 성장온도의 함수임을 보여준다. 이러한 결과는 탄소나노튜브의 성장속도 뿐만 아니라 직경과 밀도 또한 성장온도를 조절함으로써 제어할 수 있음을 보여준다. 성장온도의 증가에 따른 성장속도의 증가는 아마도 탄소의 확산과 반응속도 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 온도가 증가함에 따라서, Fe 덩어리의 NH₃에 의한 에칭속도가 증가하여, 크기를 감소시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 온도가 증가하게 되면 SiO₂ 기판 위에서 Fe 덩어리의 이동속도 또한 증가하여 Fe 덩어리의 응집작용을 쉽게 한다. 고온에서 보다 지배적으로 일어나는 응집작용의 결과로, 낮은 밀도와 넓은 직경분포를 갖는 큰 크기의 Fe 덩어리가 형성된다. 750, 850, 950 °C에서 Fe 덩어리의 평균직경은 각각 40 ± 10 , 90 ± 20 , 150 ± 40 nm로 나타났다. 촉매금속덩어리의 크기는 일반적으로 CVD 성장에서 탄소나노튜브의 직경을 결정한다[12]. 그러므로, 성장온도를 올려줌으로써 큰 직경과 낮은 밀도를 갖는 탄소나노튜브를 성장할 수 있다. CVD법으로 합성한 탄소나노튜브의 TEM 분석결과에 의하면 성장온도에 무관하게, 대나무구조의 다중벽 탄소나노튜브가 성장되었다. 단혀진 tip부분에는 촉매금속이 들어있지 않고, 마디의 방향은 단혀진 tip을 향하고 있다. Base growth model은 이러한 결과를 묘사하는데 타당하다[15]. Graphite sheet의 결정성에 대한 성장온도의 효과를 증명하기 위하여, 고분해능 TEM 사진을 얻었다. 그림. 3 은 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 25개로 이루어진 graphite sheets에 대한 고분해능 TEM 사진이다. 각각의 사진에서 왼쪽부분은 wall의 외부에 해당하며 tip은 윗

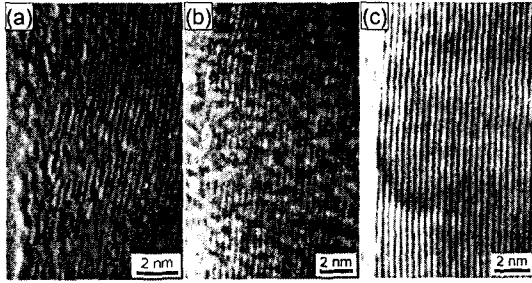


그림. 3 탄소나노튜브의 고분해능 TEM 사진. (a) 750 °C. (b) 850 °C. (c) 950 °C.

부분을 향하고 있다. 외벽의 graphite sheets는 일반적으로 내부의 graphite sheets보다 결정성이 나쁘다. 그림. 3(a)에 보여지듯이, 750°C에서 성장된 탄소나노튜브의 graphite sheets는 짧은 구간에 걸쳐 구부러져있고, 튜브 축에 대하여 10° 기울어져 있다. 외부의 결함이 있는 graphite sheets는 아래쪽 방향을 따라서 사라진다. 그림. 3(b)는 850°C에서 성장된 탄소나노튜브의 고분해능 TEM 사진인데, 750 °C의 그것과 비교하여 양호한 결정성을 보여준다. 외벽의 graphite sheets 또한 750 °C에서 성장된 탄소나노튜브보다 결함이 적다. 그림. 3(c)는 양질의 결정구조를 갖는 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브를 보여준다. graphite sheets의 또렷한 면들이 0.34 nm로 잘 분리되어있고, 튜브축을 따라서 2° 기울어져 정렬되어 있다. 고분해능 TEM 사진은 성장온도가 증가함에 따라서 graphite sheets의 결정구조가 향상되는 것을 나타낸다.

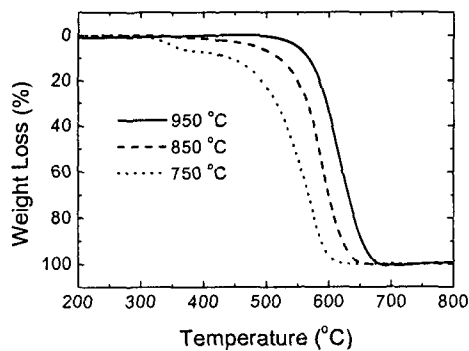


그림. 4 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 산화온도에 대한 % weight loss TGA data

Temperature-programmed oxidation은 탄소의 결정성을 평가하기 위해 보통 사용된다. 이 방법에서, 결함이 많은 구조는 산소와 반응하여, 낮은 온도에서 기화가 일어남으로써 무게가 감소한다. 그림. 4는 산화온도에 대한 % weight loss 곡선으로, TGA 분석에서 탄소나노튜브를 가온함으로써 측정되었다. 200~800°C 사이의 % weight loss 곡선은 촉매의 무게(일반적으로 전체 무게의 10%)를 감안한 800 °C에서의 무게감소를 100 %로 조정하여 그려졌다. 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브는 각각 300, 400, 550 °C에서 증발이 시작되고 300~600, 400~650, 500~670 °C의 범위에 걸쳐 무게감소가 일어난다. 탄소나노튜브의 성장온도가 높을수록 좁은 범위에서 일어난다. TGA 결과는 탄소나노튜브 결정성이 성장온도의 증가에 따라서 향상된다는 것을 정확하게 나타내고 있다. 그림. 5는 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectrum이다. ~1335 cm⁻¹(D 밴드)와 1580 cm⁻¹(G 밴드)의 주된 2개의 밴드가 관찰된다. 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 스펙트럼에서 D' 밴드는 ~1620 cm⁻¹의 G 밴드의 돌기로 나타난다. 성장온도가 감소함에 따라서 D'과 D 밴드가 강해지고 넓어진다. 그래서 D' 밴드는 G 밴드와 완전히 겹쳐지고, G 밴

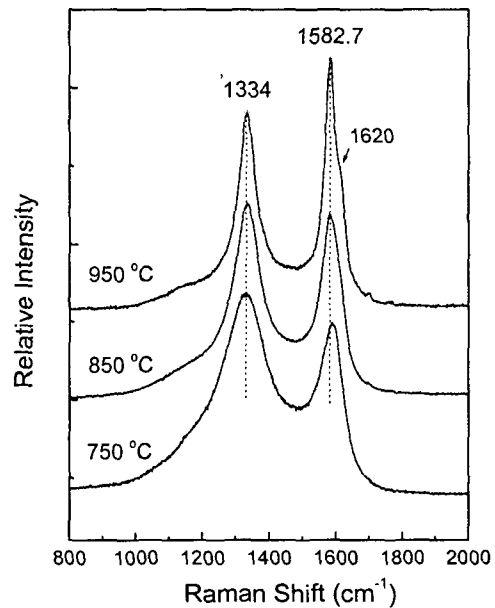


그림. 5 750, 850, 950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 Raman spectrum

드보다 높은 파장수 영역에 위치하는 집중된 피크로 나타나게 된다. D 와 D' 밴드의 근원은 graphite sheets의 결정결함으로 설명되어져왔다[16,17]. Raman 분석에 의하면 성장온도가 증가할수록 D 밴드의 피크폭이 좁아지고 G 밴드의 피크값이 증가하는 것을 나타내고 있다. 이 결과들은 graphite sheets의 결정성이 성장온도의 증가에 따라서 점진적으로 향상되는 것을 의미하고 있다.

4. 요약

열 CVD를 사용하여 Fe 금속막이 증착된 SiO₂ 기판위에 750~950 °C 온도범위에서 기판에 수직방향으로 정렬된 탄소나노튜브를 성공적으로 성장하였다. 탄소나노튜브의 성장속도, 직경, 밀도, 결정성은 성장온도를 조절함으로써 제어할수 있었다. 성장온도가 750 °C부터 950 °C로 증가함에 따라서, 성장속도는 4배의 증가에 상당하는 0.5 μm/min 부터 2.0 μm/min 까지 증가한다. 탄소나노튜브의 평균직경은 30nm 부터 130 nm 까지 증가하는 반면에 평균밀도는 대략 ~4×10⁹/cm² 부터 ~2×10⁹/cm² 까지 감소한다. 열 CVD로 성장시킨 탄소나노튜브는 대나무 구조를 갖는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 확인할 수 있었다. 성장온도의 증가에 따라서 탄소나노튜브의 결정성이 향상되는 것을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 군산대학교의 Brain Korea 21 프로젝트의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1]. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* 261 (1993) 1316.
- [2]. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen, and J. M. Gibson, *Nature* 381 (1996) 678.
- [3]. P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* 391 (1998) 466.
- [4]. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 756.
- [5]. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
- [6]. 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 (1997) 52.
- [7]. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [8]. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, *Science* 283 (1999) 512.
- [9]. C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, and J. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 554.
- [10]. C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 560.
- [11]. C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, and J. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 175.
- [12]. Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2367.
- [13]. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2767.
- [14]. I. Willems, Z. Kónya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
- [15]. C. J. Lee and J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3397.
- [16]. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [17]. D.G. McCulloch, S. Praver, and A. Hoffman, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5905.