

적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)을 이용한 탄소나노튜브의 합성에서 최상층 알루미늄 층의 역할

송우석·최원철·전철호·류동현·이승엽·신용숙·박종윤*

나노튜브 및 나노복합구조 연구센터, BK21 물리연구단 성균관대학교, 수원 440-746

(2007년 8월 28일 받음)

적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)을 이용하여 열 화학기상증착(thermal chemical vapor deposition ; TCVD)법을 통해 탄소 나노튜브(carbon nanotubes ; CNTs)를 합성하였다. Raman spectroscopy, SEM 및 HR-TEM 분석결과, G/D는 22.7이며, 직경이 1.14 ~ 1.32 nm인 금속성의 단일벽 탄소 나노튜브(single-walled CNTs ; SWCNTs)의 다발(bundle)들이 기판 전체에 network 구조로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 최상층의 Al이 촉매인 Fe의 응집현상(agglomeration)을 막아주는 역할을 하여 작고 균일한 핵 생성 사이트(nucleation site)를 통해 좁은 직경분포를 가진 단일벽 탄소 나노튜브가 합성되었음을 알 수 있다.

주제어 : 단일벽 탄소 나노튜브, 열 화학기상증착법, 적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)

I. 서 론

단일벽 탄소 나노튜브(single-walled carbon nanotubes ; SWCNTs)는 형성된 구조(chirality)와 직경에 따라 반도체 또는 도체의 특성을 가지며,[1] 물리적인 강도와 화학적인 안정성이 뛰어나기 때문에 전계 효과 트랜지스터(field-effect transistors ; FET),[2] 박막 트랜지스터(thin-film transistor ; TFT),[3] 논리 게이트(logic gates),[3] 전계 방출원(field emitter),[4] 태양전지(solar cell)[5] 등의 나노미터 크기의 전자소자 분야에서 이를 활용하려는 노력이 활발히 전개되고 있다. 이러한 분야로의 활용을 위해서 해결되어야 할 여러 과제중 하나는 SWCNTs의 직경을 조절하여 전기적인 특성을 제어하는 것이다.

화학기상증착(chemical vapor deposition ; CVD)법을 이용한 탄소 나노튜브(CNTs) 합성의 경우, 합성된 CNTs의 기하학적 구조에 영향을 미치는 요소들(반응온도, 반응가스의 비율과 유량, 반응압력, 반응시간, 촉매의 크기) 가운데 CNTs의 직경은 촉매의 크기에 의해 가장 크게 의존하게 된다[6,7]. 최근에는 촉매의 크기를 작고 일정하게 유지시키기 위해서 다공성 물질과 촉매금속의 미세분말(nano-powder)을 여러 가지 용액에 분산시켜, 기판위에 spin coating하거나 dip-coating등의 방법으로 촉매층을 형성한 후, 다양한 방법으로 SWCNTs를 성장시키는 연구가 발표되고 있고,[8-10] 또한 ferritin과 같은 촉매금속을 포함

하는 단백질 복합체를 사용함으로써 촉매의 크기를 작게 유지시켜 양질의 SWCNTs를 합성하는 등 다양한 방법들이 시도되고 있다 [11,12]. 하지만 이러한 방법은 대면적화나 리소그래피(lithography) 기법을 이용한 미세 패터닝(fine patterning)이 어렵고, 기판과의 점착력(adhesion)이 좋지 않기 때문에 직접적인 소자로서 활용이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그래서 최근에는 sputter나 evaporator등의 물리기상증착(physical vapor deposition ; PVD)법을 이용하여, 촉매로 사용되는 전이금속(Fe, Ni, Co)과 함께 Mo 혹은 Al₂O₃등의 물질을 박막의 형태로 증착하여 촉매금속을 작은 크기의 나노입자(nano-particles)를 형성시키거나, Al(OH)₃등의 물질을 실리콘웨이퍼와 촉매사이에 증착하여 촉매금속의 이동(migration)을 억제하는 방법 등을 이용하여 SWCNTs를 합성하는 방법들이 소개되어지고 있는 추세이다.[13-15]

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼위에 적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)을 증착한 후, 열 화학기상증착(thermal CVD ; TCVD)법을 이용하여 균일한 직경분포를 가진 양질의 SWCNTs를 합성하였다. 적층구조 촉매층에서 최상층의 Al이 촉매인 Fe의 열적 응집현상(agglomeration)을 효과적으로 제어하여, 비교적 작고 균일한 SWCNTs를 합성할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

* [전자우편] cypark@skku.edu

II. 실험 방법

탄소 나노튜브(CNTs)의 성장에 이용된 기판의 제작과정은 다음과 같다. n형 Si 웨이퍼(001)위에 적층구조 촉매층인 Al(2 nm)/Fe(1 nm)/Al(15 nm)의 박막을 직류 스퍼터(DC sputter)를 이용하여 증착하였다. 하층의 Al(15 nm)은 촉매로 사용되는 Fe가 Si 과 반응하여 실리콘 화합물(silicide)이 형성되는 것을 막기 위한 역할을 한다. 적층구조 촉매 박막층의 제작 과정은 챔버(chamber) 내부의 압력을 3×10^{-6} Torr로 낮춘 후, Ar을 흘려주어 2×10^{-2} Torr의 압력에서 4W의 power로 상온에서 각각의 층을 순차적으로 증착하였다. 이렇게 만들어진 적층구조 촉매층이 형성된 기판을 그림 1의 TCVD 장치에 넣고 Ar(800 sccm) 분위기에서 850 °C 까지 10분 동안 가열하였다. 온도가 850 °C에 이르면 C₂H₂(100 sccm)와 H₂(100 sccm) 혼합가스를 Ar gas와 함께 흘려주어 5 Torr의 압력 상태를 유지하면서 CNTs를 합성하였다. 탄소 나노튜브의 합성이 끝나면 Ar 분위기에서 천천히 온도를 내려주었다. 합성된 CNTs의 형상과 구조는 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM6700F), 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM2100F) 및 라만 분광기(Raman spectroscopy, Reni-saw, Invia Basic)를 통해 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)위에 TCVD를 이용하여 합성된 CNTs의 HR-TEM, SEM 사진을 보여준다. 그림 2-(a)의 HR-TEM 사진을 통해서 합성된 CNTs가 직경이 약 1 nm인 SWCNTs임을 확인할 수 있으며, SWCNTs가 다발(bundle)의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 비정질 탄소(amorphous carbon)가 SWCNTs 벽 주변에

적게 존재하는 것으로 보아 성장과정에서 TCVD 가열로 내부의 온도와 반응가스의 유량과 비율이 최적화가 이루어진 것이라고 예상할 수 있다. 그림 2-(b)의 SEM 사진에서는 성장된 SWCNTs가 HR-TEM 사진에서와 동일한 경향으로 다발의 형태로 성장되었으며, 기판 전체에 network 형태로 합성된 것을 확인할 수 있다. 여기서는 보여주지 않았지만 최상층의 Al층이 없는 경우, 즉 (Fe/Al)층을 촉매층으로 사용한 경우에는 SEM 이미지 상으로는 적층구조 촉매층을 사용한 경우와 큰 차이를 확인할 수 없었지만, HR-TEM 관측 결과에서는 확연한 차이를 보여, 소량의 SWCNTs가 발견된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 최상층 Al의 역할에 의한 효과인 것으로 추측할 수 있다. 좀 더 자세한 정보를 얻기 위해 각각의 시료에 대한 광학적 분석을 실시하였다.

일반적으로 Raman spectroscopy를 측정함으로써 CNTs의 종류, 직경, 전기적 특성(금속성 혹은 반도체성) 및 그 결정성에 대한 정보등을 얻을 수 있다. 즉, 100~250 cm⁻¹ 영역 신호는 radial breathing mode(RBM)라고 불리며, 이 신호의 유·무로 SWCNTs 존재를, 신호의 위치로 성장시킨 CNTs의 직경 및 전기적 특성을 파악할 수 있다.[16] 또한 1200 ~ 1700 cm⁻¹의 영역에서 나타나는 G-bands와 D-band의 비(G&D ratio)를 측정함으로써 성장한 CNTs의 흑연화(graphitization)와 결함(defect)상태의 정도를 가늠할 수 있다. 이와 같이 Raman spectroscopy 측정법은 그 방법의 간편성에 비해 많은 정보를 얻을 수 있어서 많이 활용되고 있다. 본 연구에서도 CNTs 성장에 있어서 촉매층 형성시 최상층의 Al의 역할을 확인하기 위해, 최상층 Al을 증착한 경우(Al/Fe/Al)와 증착하지 않은 경우(Fe/Al)에 성장된 CNTs의 특성들을 라만 분광법(excitation wavelength : 632.8 nm)을 이용해 비교·분석하였다. 측정시, 합성된 SWCNTs가 기판 전체에 균일하게 성장되었는지의 여부를

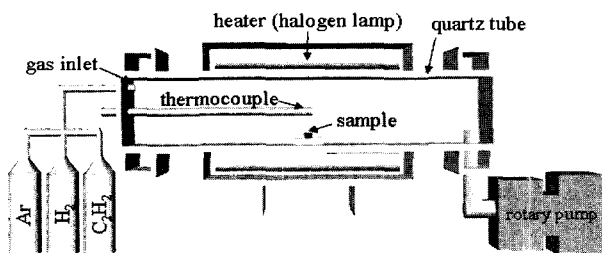


그림 1. 열 화학기상증착기(thermal chemical vapor deposition) 구조도.

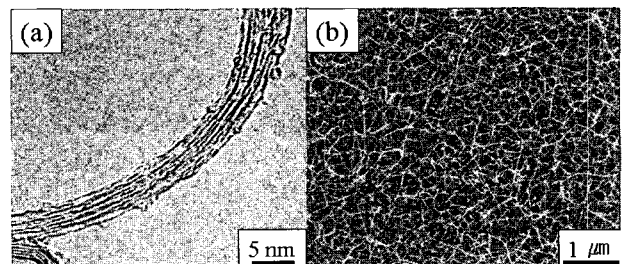


그림 2. 적층구조 촉매층(Al/Fe/Al) 위에 TCVD를 이용하여 합성한 SWCNTs의 (a) HR-TEM, (b) SEM images.

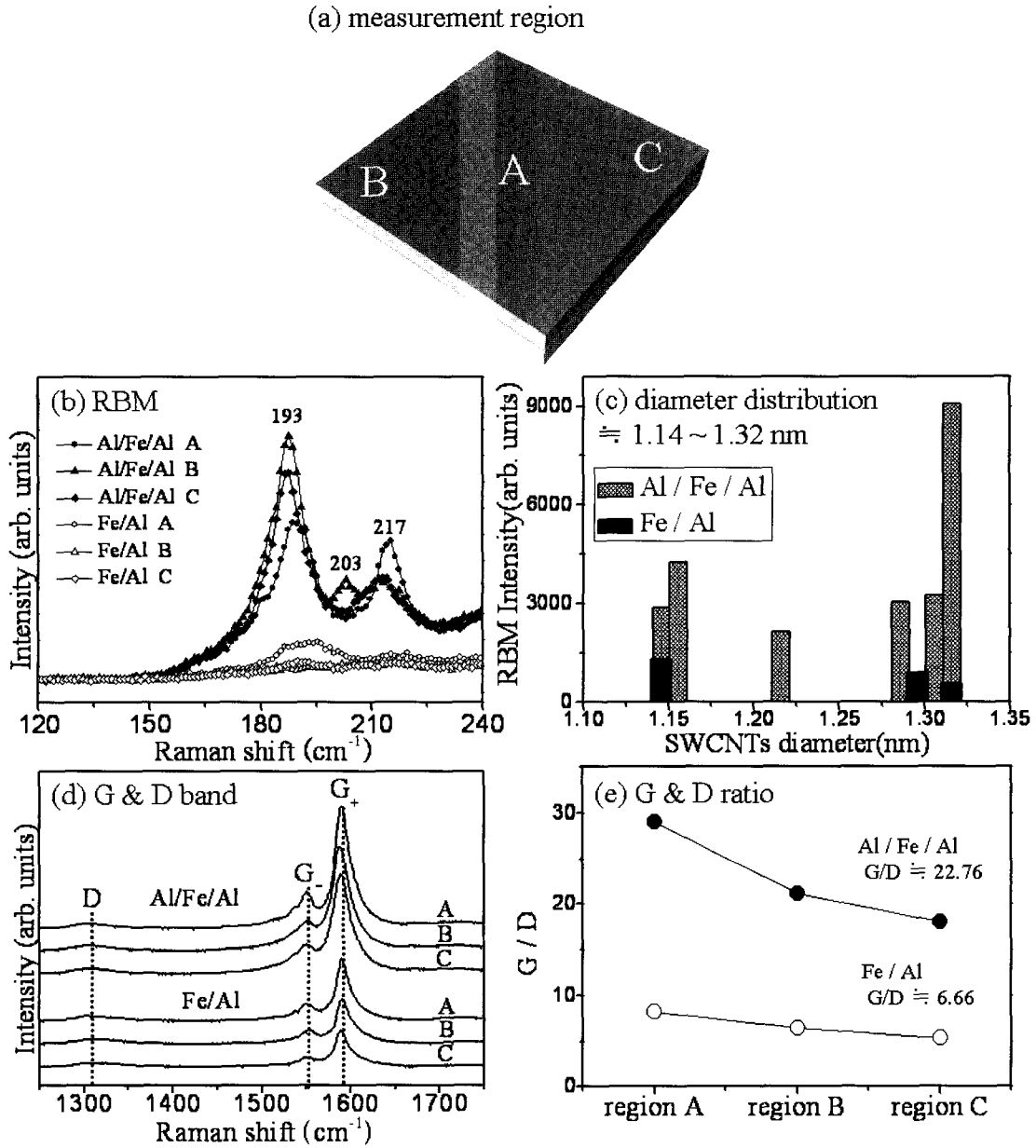


그림 3. Al/Fe/Al과 Fe/Al의 촉매층을 이용하여 합성한 SWCNTs의 Raman spectra 비교.
 (a) 합성된 SWCNTs의 측정지역, (b) radial breathing mode(120 ~ 240 cm^{-1}),
 (c) diameter distribution, (d) G-bands and D-band(1250 ~ 1750 cm^{-1}), (e) G & D ratio

확인하기 위해 그림 3-(a)에서 표시한 것과 같이 여러 영역에서 측정하였다. 결론적으로는 그 위치에는 거의 상관 없이 비슷한 신호를 확인할 수 있는 것으로 보아서, 시료 크기(10 mm × 10 mm)내에서 성장된 CNTs의 직경 및 성질의 균일성이 좋다는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3-(b)는 두 시료로부터 얻은 Raman 신호 중, 100 ~ 250 cm^{-1} 인 영역에서 나타나는 RBM을 비교한 결과를 보여준다. 그래프에서 보는 바와같이, Al/Fe/Al에서 성장시킨

CNTs의 경우, 193 cm^{-1} , 203 cm^{-1} , 217 cm^{-1} 에서 강한 peak이 검출되는 것을 볼 수 있다. 이것은 각각 그 직경이 1.32 nm, 1.22 nm, 그리고 1.15 nm인 SWCNTs에 해당되는 신호로, 기판의 여러 영역에서 합성된 SWCNTs의 직경의 분포 역시 B 지역의 203 cm^{-1} 에서 나타난 peak을 제외하면 전체 영역에서 비슷한 양상을 보이고 있다. 이것은 기판전체에 비교적 균일한 직경을 가진 SWCNTs가 합성되었다고 생각할 수 있는 결과이다. 반면에, Fe/Al의

경우에는 모든 지역에 상대적으로 매우 약한 peak이 검출되었다. 이것이 영역에서의 신호 세기는 SWCNTs의 존재 유무를 반영하는 결과이기 때문에 최상층 Al을 증착한 시료에 비해, 최상층 Al이 없는 시료에서는 거의 SWCNTs가 합성되지 않았음을 알 수 있다. 이것은 최상층 Al층이 SWCNTs 합성에 기여하고 있음을 반증하는 결과라고 볼 수 있다.

CNTs 성장시 성장온도(800 °C 이상)까지 도달하는 과정에서 열에 의해서 촉매가 적당한 크기로 응집(agglomeration)되는데, 이때 온도(구배)와 촉매층의 두께 등 여러 가지 요인에 의해 응집된 촉매의 크기(size) 및 크기분포(size distribution)가 결정이 되어서, 그 결과에 따라 CNTs의 종류와 직경등이 결정된다. 최근 Lacerda 등[13]과 Zhong 등 [14]은 각각 Mo과 Al₂O₃를 촉매금속인 Fe층 위에 소량 증착하여 CNTs를 성장시킨 결과 양질의 SWCNTs를 성장시킬 수 있었다는 결과들을 발표한 바 있다. 이 보고들에 의하면 촉매층 위에 적당량의 Mo이나 Al₂O₃는 온도에 의한 촉매의 응집을 방해하여, 효과적으로 그 크기를 작게 하고 좁은 크기분포를 가지게 한다는 것이다. 본 연구에서 사용한 최상층 Al도 이와 같은 원리에 의해 효과적으로 열에 의한 Fe의 응집과정에 관여하여 그 크기와 크기분포를 제어한 것으로 추정할 수 있다.

그림 3-(c)의 히스토그램(Histogram)은 그림 3-(b)의 Raman 측정결과로부터 얻은 합성된 SWCNTs의 직경분포를 보여주고 있다. 일반적으로 파수와 직경과의 관계는 $w(\text{cm}^{-1}) = 248 / d(\text{nm})$ 의 식을 사용하고 있는데[16], 직경을 계산해 본 결과, 1.14 ~ 1.32 nm의 비교적 좁은 직경분포를 가진 금속성의 SWCNTs가 합성되었음을 확인하였다 [17]. 역시 최상층의 Al이 SWCNTs합성에 매우 결정적인 역할을 한다는 것을 확인할 수 있다. 한편 SWCNTs의 sp²결합의 흑연화에 관한 정보를 제공하는 tangential G-bands 중에서 G₁peak이 1589 cm⁻¹, G₂peak이 1556 cm⁻¹ 위치에서 나타나고 있는데, G₁peak은 Breit-Wigner-Fano Line(BWFL)으로 금속성의 SWCNTs가 존재할 경우에 나타나는 신호라고 알려져 있다 [18]. 본 연구에서 각각 Al/Fe/Al 촉매층과 Fe/Al 촉매층을 사용하여 합성한 CNTs에서 얻은 G-band 신호와 D-band 신호를 그림 3-(d)에 나타내었다. 최상층 Al을 증착한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 BWFL가 크게 나타나는 것은 앞서 언급한 바와같이 금속성의 SWCNTs가 많이 존재한다는 것을

의미한다. 이러한 결과는 RBM에서 나타난 세기(intensity)의 차이와 일치하는 양상을 보이고 있다. 또한 불순물(defect)이나 무질서(disorder)한 정도를 반영하는 D-band는 1309 cm⁻¹ 에서 나타나는 것을 볼 수 있다. RBM의 경우와 마찬가지로, 같은 촉매층을 사용한 경우에는 G-bands와 D-band 역시 측정 위치에 따라 G&D ratio가 약간의 차이는 보이지만 비교적 비슷하게 나타나는 것을 볼 수 있으나, 다른 촉매층을 사용한 경우에는 그 비율이 다른 것을 확인할 수 있었다. 각각 다른 촉매층을 사용한 경우(Al/Fe/Al, Fe/Al)의 시료에서 측정한 G&D ratio를 그 측정 위치에 따라 그림 3-(e)에 나타내었다. 측정위치에 따른 G&D ratio는 큰 변화를 보이지 않지만(크게는 10이내의 차이), 사용한 촉매층에 따른 변화는 매우 큰 차이를 보인다. 이러한 G-bands와 D-band의 상대적인 비율을 통해서 성장된 SWCNTs의 결정성에 대한 정보를 알 수 있는데, Al/Fe/Al의 촉매층을 이용하여 합성한 SWCNTs의 측정지역의 변화에 따른 G/D의 평균값은 22.76이고, 최상층 Al을 증착하지 않은 경우에는 6.66의 평균값을 얻을 수 있었다. Zhou등은 고온(~1000K)에서는 촉매금속이 탄소와 결합할 경우 매우 불안정하여 활성화된 촉매의 역할을 할 수 없기 때문에 SWCNTs의 성장이 원활히 이루어지지 않으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 Mo을 촉매금속과 함께 사용하면 Mo과 촉매금속이 합금의 형태를 이루게 되어, Mo이 탄소저장의 역할을 하고 촉매로 사용된 금속이 탄화수소의 분해를 촉진하는 역할을 한다고 보고한 바 있다.[19] 그림 3-(e)에서 보여준 것과 같이, 최상층 Al을 증착한 경우의 G&D ratio 값이 그렇지 않은 경우에 비해 3배 이상인 것으로 보아, Zhou등이 Mo의 역할에 대해서 설명하였듯이, 본 실험에서 사용한 최상층의 Al도 CNTs 합성 시 촉매층에 공급되는 반응가스(탄화수소)의 효과적인 공급에 기여하는 것이라 추측할 수 있다. 이것은 최상층의 Al을 사용하여 CNTs를 합성한 경우가 최상층 Al을 사용하지 않은 경우보다 상대적으로 비정질의(amorphous) 탄소층이 적으며, 다수의 SWCNTs를 확인할 수 있었던 그림 2-(a)의 결과를 통해 알 수 있다. 결론적으로 적층구조 촉매층(Al/Fe/Al)을 사용함으로써 비교적 양질의 SWCNTs를 합성할 수 있었고, 이는 최상층의 Al이 매우 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었다. 하지만 그 자세한 역할에 대한 좀 더 심도있는 분석이 필요할 것이며 현재 진행중에 있다.

IV. 결 론

적층구조 촉매층 Al(2 nm)/Fe(1 nm)/Al(15 nm)을 Si 웨이퍼 위에 박막의 형태로 증착하여 TCVD를 이용하여 SWCNTs를 합성하였다. 합성된 SWCNTs는 다발로 구성되어 기판 전체에 network의 형태로 고르게 분포하고 있는 것을 SEM과 HR-TEM으로 확인하였고, Raman spectrum 분석 결과 G/D 평균값이 22.76이고, 좁은 직경분포(1.14~1.32 nm)를 가지며 기판 전체에 균일한 금속성의 SWCNTs가 합성되었음을 관측하였다. 이러한 결과는 최상층 Al이 CVD과정에서 공급되는 열에 의한 Fe의 응집현상을 억제하여 균일한 크기의 촉매가 유지된 결과라고 여겨진다. 또한 박막형태의 촉매층을 사용함으로써 앞서 언급한 미세분말 형태의 촉매금속을 이용하여 합성한 SWCNTs의 활용 시 발생하는 문제점들을 극복함과 동시에, SWCNTs를 기반으로 한 소자응용에 새로운 가능성을 가지게 될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부(과학재단)지정 "나노튜브 및 나노복합구조 연구센터 (SRC : R11-2001-091-05001-0)" 의 지원으로 수행 하였습니다.

참고문헌

[1] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College, London (1998). Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86**, 1118 (2001).
 [2] Ali Javey, Jing Guom Qian Wang, Mark Lundstrom, Hongjie Dai, Nature, **424**, 654 (2003).
 [3] Qing Cao, Ming-Gang Xia, Moonsub Shim, A. Rogers, Adv. Funct. Mater., **16**, 2355-2362 (2006).
 [4] D. Ferrer, T. Tanii, I. Matsuya, G. Zhong, S. Okamoto, H. Kawarada, Appl. Phys. Lett., **88**, 033116 (2006).
 [5] Ji Ung Lee, Appl. Phys. Lett., **87**, 073101 (2005)
 [6] Daiyu Kondo, Shintaro Sato, Yuji Awano, Chem. Phys. Lett., **422**, 481-487 (2006).

[7] Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang, H. Dai, Appl. Phys. A, **74**, 325-328 (2002).
 [8] Daisuke Takagi, Yoshikazu Homma, Hiroki Hibino, Satoru Suzuki, Yoshihiro Kobayashi, Nano Lett., **6**, 12 (2006).
 [9] Weiwei Zhou, Zuoyan Han, Jinyong Wang, Yan Zhang, Zhong Jin, Xiao Sun, Yawen Zhang, Chunhua Yan, Yan Li, Nano Lett., **6**, 12 (2006).
 [10] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., **377**, 49 (2003).
 [11] Goo-Hwan Jeong, Akira Yamazaki, Satoru Suzuki, Yoshihiro Kobayashi, Yoshikazu Homma, Chem. Phys. Lett., **422**, 83 - 88 (2006).
 [12] Goo-Hwan Jeong, Satoru Suzuki, Yoshihiro Kobayashi, Akira Yamazaki, Hideyuki Yoshimura, Yoshikazu Homma, Appl. Phys. Lett., **90**, 043108 (2007).
 [13] R. G. Lacerda, K. B. K. Teo, A. S. Teh, M. H. Yang, S. H. Dalal, D. A. Jefferson, J. H. Durrell, N. L. Rupesinghe, D. Roy, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Appl. Phys., **96**, 4457 (2004)
 [14] Guofang Zhong, Tadakayuki Iwasaki, John Robertson, Hiroshi Kawarada, J. Phys. Chem. B., **111**(8), 1907-1910 (2007).
 [15] H. Hongo, F. Nihey, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Yudasaka, S. Iijima, Chem. Phys. Lett., **380**, 158-164 (2003).
 [16] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86**, 1118 (2001).
 [17] Maeda Y., Kanda M., Hashimoto M., Hasegawa T., Kimura S.-i., Lian Y., Wakahara T., Akasaka T., Kazaoui S., Minami N., Okazaki T., Hayamizu Y., Hata K., Lu J., Nagase S., J. AM. CHEM. SOC., **128**, 12239-12242 (2006).
 [18] Brown SDM, Jorio A, Corio P, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Saito R, Phys Rev B, **63**, 155414 (2001).
 [19] Ling-Ping Zhou, Keishin Ohta, Keiji Kuroda, Ni Lei, Kiyoto Matsuishi, Lizhen Gao, Taketoshi Matsuoto, Junji Nakamura, J. Phys. Chem. B **109**, 10 (2005).

Role of Aluminum Top-layer on Synthesis of Carbon Nanotubes using Laminated Catalyst(Al/Fe/Al) layer

W. Song, W. C. Choi, C. Jeon, D. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. S. Shin and *C.-Y. Park

(CNNC), Sungkyunkwan UnivBK21 Physics Research Division and Center for Nanotubes and Nanostructured Composites ersity, Suwon 440-746

(Received August 20 2007)

In this study, we report the synthesis of the single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) using laminated catalyst(Al/Fe/Al) layer deposited by sputter on Si(001). SWCNTs are grown by thermal chemical vapor deposition (TCVD) method. As the results of scanning electron microscopy(SEM), high resolution transmission electron microscopy(HR-TEM) and Raman spectroscopy, we confirmed the SWCNTs bundles with narrow diameter distribution of 1.14 ~1.32 nm and average G&D ratio of 22.76. Compare to the sample having Fe/Al catalyst layer, it can be proposed that the top-aluminum incorporated with iron catalyst plays an important role in growing process of CNTs as a agglomeration barrier of the Fe catalyst. Thus, we suggest that a proper quantity of aluminium metal incorporated in Fe catalyst induce small and uniform iron catalysts causing SWCNTs with narrow diameter distribution.

Keywords : single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), thermal chemical vapor deposition, laminated catalyst (Al/Fe/Al) layer

* [E-mail] cypark@skku.edu