

탄소나노튜브의 합성수율 증대와 저온 합성에 미치는 기판 전처리의 영향

Effect of substrate pretreatment on the growth yield enhancement and growth temperature decrease of carbon nanotubes

신의철^a, 조성일^b, 정구환^{b*}

Eui-Chul Shin^a, Sung-Il Jo^b, Goo-Hwan Jeong^{b*}

^a J&L Tech, 152 Byulmang-ro, Danwon-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 15618, Korea

^b Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, 1 Gangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do 24341, Korea

Received 17 September 2019; Revised 18 October 2019; Accepted 18 October 2019

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) on metal substrates are definitely beneficial because they can maintain robust mechanical stability and high conductivity between CNT and metal interfaces. Here, we report direct growth of CNT on Ni-based superalloy, Inconel 600, using thermal chemical vapor deposition (CVD) with acetylene feedstock in the growth temperature range of 400-725°C. Furthermore, we studied the effect of substrate pretreatment on the growth yield enhancement and growth temperature decrease of CNT on Inconel 600. Activation energy (AE) for CNT growth was estimated from the CNT height change with respect to the growth temperature. The AE values significantly decreased from 205.03 to 24.35 kJ/mol by the pretreatment of thermal oxidation of Inconel substrate at 725°C under ambient. Higher oxidation temperature tends to have lower activation energy. The results have shown the importance of pretreatment temperature on CNT growth yield and growth temperature decrease.

Keywords: Carbon nanotubes, Chemical vapor deposition, Substrate pretreatment, Growth yield enhancement, Growth temperature reduction

1. 서론

1991년 S. Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브 (Carbon nanotubes, CNT)는 우수한 물리적, 화학적, 전기적 특성으로 인하여 다양한 분야에서 차세대 응용재료로서 각광을 받고 있다^{1, 2}. CNT를 성장시키는 방법으로 아크 방전법^{3, 4}과 Laser ablation법⁵, 화학기상증착법^{6, 7}, 플라즈마 화학기상증착법⁸ 등이 주로 이용되어 왔다. 그 중 화학기상증착법은 CNT의 고 순도화, 구조 선택적 성장의 가능성, 높은 합성 수율 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 CNT 합성을 위해서는 Fe, Co, Ni 등의 전이금속 촉매가 필수적으로 요구되며 촉매의 활성화 및 원료가스의 분해를 위한 고온공정이 요구된다. 이에 향후 산업적 응용을 고려한다면 CNT의 대량생산과 더불어 합성온도의 저온화의 이슈는 시급하게 해결해야 할 과제로 남아있다.

C. Ducati는 산화된 Si기판 위에 Ni 3 nm 증착 시킨 후 아세틸렌가

스를 원료가스로 하여 550-850°C에서 CNT를 합성하였다. 열화학 기상증착법 (Thermal chemical vapor deposition, TCVD)과 플라즈마 기상증착법 (Plasma-enhanced, PE) CVD법을 이용하여 CNT를 합성하였고, 두 시스템에서 합성된 CNT의 구조와 활성화 에너지 (Activation energy)를 구하였다. 그 결과 합성온도에 의해 결정된 Ni의 모양과 크기에 의해 CNT의 직경과 층수가 결정되었으며, TCVD에서는 116.3 kJ/mol, PECVD에서는 73.06 kJ/mol의 활성화 에너지를 구하였다. 이 활성화 에너지의 차이는 PECVD에서 이온 충돌로 인한 탄소원자의 용해도와 확산의 증가에 의한 것이라고 설명하고 있다⁹. K. Kim은 ferrocene과 아세틸렌을 합성가스로 사용하여 CVD를 통해 600-800°C의 온도범위에서 CNT를 합성하였다. CNT의 성장기구를 설명하기 위해 성장온도와 성장속도간의 관계를 연구하였으며, 성장온도가 증가함에 따라 성장속도가 증가하는 경향을 보였고, 활성화에너지는 125.4 kJ/mol로 얻었다¹⁰.

S. Maruyama는 기판 표면의 에칭은 CNT의 고순도, 저온합성 여부를 결정짓는 중요한 요소이기 때문에 알코올과 메탄올을

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6268

fax: +82-33-259-5548

E-mail address: ghjeong@kangwon.ac.kr (Goo-Hwan Jeong).

사용하는 연구를 하였다. 알코올을 사용했을 때에는 600°C에서 CNT가 합성하여는 것을 확인하였고, 반면 메탄올을 사용했을 때에는 550°C에서도 CNT가 합성하는 것을 확인하였다^[11]. M. Chhowalla는 dc-PECVD를 이용하여 CNT를 합성하였고, 촉매층의 두께, 인가된 바이어스전압, 합성온도, 아세틸렌과 암모니아의 가스유량이 나노튜브의 성장속도, 직경, 밀도, 구조에 미치는 영향을 연구하였다. 550~900°C의 다양한 온도에서 CNT를 합성하였으나 550°C는 나노튜브 합성을 위해 충분한 온도지만 아세틸렌의 분해가 활발하지 않기 때문에 CNT의 길이 매우 짧게 나타났다고 설명하고 있다^[12]. 한편, CNT의 합성수율 증대를 위한 연구 중 H. Zhang은 CNT 길이에 미치는 에틸렌과 수소의 비율 영향을 연구하였다. CNT의 길이는 에틸렌가스의 유량에 매우 민감하게 나타났으며, 길이가 긴 CNT일수록 결정성이 좋게 나타났다. 특히 수소의 유량이 적었을 때에는 촉매가 활성화되지 않아 CNT가 짧았다. 유량을 조절하여 CNT의 길이 및 층수, 결정성을 제어할 수 있으며, 원하는 형태로 선택적인 CNT합성이 가능함을 보였다^[13]. 이와 같이 CNT의 합성기판으로 널리 사용되는 SiO₂ 기판은 증착한 촉매금속 박막의 드웨팅 현상에 의한 나노 입자의 형성에 매우 안정적이지만, 비전도성 기판이므로 향후 전기/전자적 응용에는 큰 제약점이 된다. 반면 금속기판은 별도로 촉매가 필요하지 않으며, 전도성과 계면접합성이 우수하기 때문에 금속기판 위에 직접 CNT를 성장하는 것이 실제적 응용 가능성을 높일 수 있다.

최근 다양한 금속기판에 CNT를 직접 성장함으로써 다양한 분야로 응용하기 위한 연구가 계속 되고 있다. D. Duy는 DC-PECVD를 이용하여 TiN의 완충층과 Ni이 증착된 SUS기판 위에 아세틸렌과 암모니아를 사용하여 CNT를 성장시켰다. Ni 촉매층을 암모니아 플라즈마로 처리해줌으로써 Ni나노입자를 형성시켰는데, Si위에 형성된 Ni 나노입자의 크기가 10-140 nm인 반면 SUS 기판 위에 형성된 Ni 나노입자의 크기는 20-40 nm이며 더 균일했다. Ni이 코팅된 Si에서 성장한 CNT보다 더 균일한 길이로 성장했으며, 그 직경은 촉매의 크기와 비슷하게 나타났다^[14]. L. Gao는 Inconel 600기판 위에 완충층으로 Al₂O₃ 20 nm와 촉매 FePc를 100 mg 사용하였고, CVD를 이용하여 아세틸렌을 원료가스로 CNT를 성장시켰다. 성장시킨 결과 CNT의 순도가 높았으며, 배향성이 좋았다^[15]. 또한 T. Hiraoka는 Ni-Fe-Cr 합금의 Inconel 601, YEF 426, NiCr, SUS 310S와 Fe-Cr 합금의 SUS 430, SUS 304의 다양한 금속 호일 위에 Al₂O₃ 30 nm, Fe 1 nm 증착시킨 후 water-assisted CVD법으로 CNT를 성장시켰다.

Ni-Cr합금에서는 SWNT가 성장하였고, Ni, Fe, Fe-Cr합금에서는 MWNT가 성장하였으며, 이와 같은 결과를 이용하여 SWNT와 MWNT의 선택성장을 제어할 수 있다고 보고하였다^[16].

금속기판 위에 완충층을 사용하지 않고 CNT를 성장시키는 연구도 있었다. C. Masarapu는 CNT를 25 μm 두께의 SUS 위에 ferrocene과 xylene을 사용하여 TCVD로 CNT를 성장시켰다. CNT의 밀도와 배향성이 산처리 시간에 매우 의존적임을 관찰하였으며, 이는 FeO와 CrO의 비율에 의한 것으로 판단하고 있다. 그리고 이러한 실험 방법은 금속기판에 선택적인 성장을 할 수 있다고 하였다^[17]. 반면 W. Yi은 어떠한 촉매도 추가하지 않고 산화된 Inconel 600기판 위에 CNT를 성장시켰다. 기판의 산화온도를 800~1100°C로 다양하게 처리하였고, 원료가스로 메탄을 사용하였다. 산화온도가 높을수록 CNT수율 증대가 이뤄졌으며, CNT의 균일성도 좋다고 설명하고 있다^[18]. 금속기판 위 CNT의 저온성장예 대한 연구로, S. Pal은 CVD를 이용하여 xylene-ferrocene 용액으로 Inconel 600 기판 위에 CNT를 500~820°C에서 합성하였고, 성장온도와 시간에 의해 CNT의 배향성이 결정됨을 증명하였다^[19]. G. Nessim은 산화된 Si기판 위에 금속 underlayer로 Ta를 사용하였고, 그 위에 촉매 Fe를 증착시켜서 CNT를 합성하였다. 게다가 TCVD을 온도가 다르게 세 구역으로 나눠 고온에서 원료가스와 운반가스를 먼저 열분해시킨 후 낮은 온도구역에서 CNT를 합성시키는 방법을 연구를 했다. CVD를 이용하여 아세틸렌가스를 원료가스로 400°C에서도 CNT가 성장함을 보였다^[20].

이와 같이 다양한 금속기판을 사용하여 CNT를 합성하는 연구가 진행되었지만 저온에서도 금속기판 위에 CNT를 성장할 뿐만 아니라 수율증대가 동시에 이루어지는 연구는 추후 상업적 응용을 고려한다면 앞으로도 연구가 계속 되어야 할 부분이다.

본 연구에서는 CNT합성의 주요 촉매금속 성분인 Ni을 자체 함유한 합금(Inconel 600)을 성장기판으로, 기판의 전처리를 통하여 표면구조를 제어함으로써 CNT의 합성수율 증대와 저온합성을 도모하였다. CNT의 성장은 TCVD법을 이용하였고, Ar, H₂, C₂H₂을 적정 비율로 혼합하여 다양한 온도 범위에서 (400~725°C) 합성하였다. 성장 전 금속기판의 열산화 처리가 CNT의 합성수율과 저온 성장에 영향을 미치는 것을 조사하였다. 또한, 열산화 처리온도를 성장온도와 동일하게 하는 방법과 특정 온도로 고정시키는 방법으로 나누어 CNT 합성수율과 저온 성장에 미치는 열처리 온도의 의존성을 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에 사용된 CNT 합성기판은 100 μm 의 두께를 가진 Inconel 600 박막 (Ni: >72 wt.%, Cr: 14~17 wt.%, Fe: 6~10 wt.%, Mn: <1 wt.%, C: <1wt. %)이며, 에탄올을 이용하여 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 금속기판 위에서 전처리의 영향을 연구하기 위해 TCVD를 이용하였고, 전처리 조건은 열산화 처리순서 및 처리온도에 따라 세가지로 분류하여 실험을 진행하였다. 금속기판에 전처리를 하지 않고 CNT를 성장시키는 조건, 성장하기 바로 전 성장온도에서 금속기판을 열산화 처리하는 조건, 725°C에서의 열산화 처리과정을 거친 후 CNT를 성장하는 조건이다. 운반가스로 Ar과 H₂를 사용하였고, 원료 가스로는 C₂H₂를 사용하였다. 먼저, 전처리 조건에 따른 영향을 비교하기 위한 기준 조건으로, 열산화 처리 하지 않는 기판을 준비하였다. 기판 세척 후 TCVD의 균일 온도 구역에 기판을 위치시키고 Ar (900 sccm)과 H₂ (100 sccm)를 혼합한 분위기 하에 승온하여 다양한 온도 (400~725°C)에서 CNT를 30분간 성장시켰다. 기판의 표면을 분석하기 위해서 성장하기 바로 전 Ar 분위기로 냉각하여 원자간힘 현미경 (Atomic force microscopy, AFM, Park system, XE-70)으로 관찰하였다. 다음으로 기판을 성장온도에서 열산화 처리한 뒤 Ar : H₂ : C₂H₂ (= 500 : 500 : 50 sccm)분위기에서 30분 동안 CNT를 성장시키는 실험으로, TCVD 균일 온도 구역에 기판을 위치시키고, 대기분위 기하에 기판을 성장온도까지 승온한 뒤 10분간 유지하여 열산화 과정을 거친 후 Ar:H₂의 분위기로 전환하여 10분간 환원한 뒤 CNT를 성장시켰다. 마지막 전처리 조건은 Fig. 1에 나타내었으며, 이하

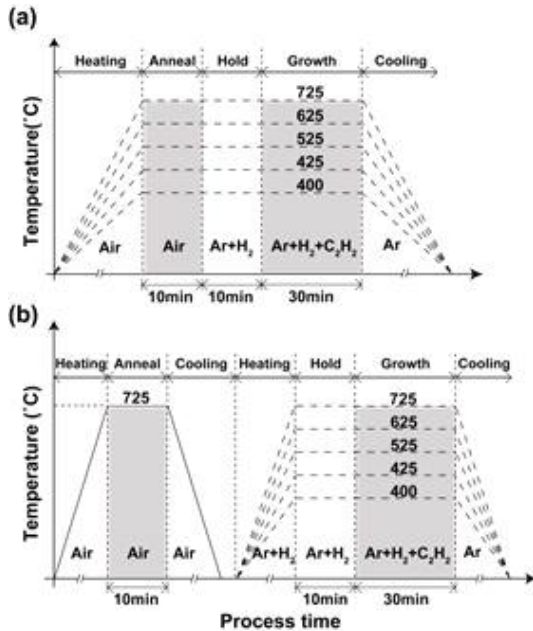


Fig. 1 Schematic diagram showing CNT growth process. (a) CNT growth after thermal annealing at growth temperature (b) CNT growth after thermal annealing at 725°C.

조건들은 앞 실험과 동일하게 하였다.

성장 메커니즘의 규명을 위한 기판의 표면 및 CNT의 형상 분석은 AFM과 전계방출형 주사전자현미경 (Field emission gun scanning electron microscope, FESEM, Hitachi, S-4300)을 이용하였다. Micro-Raman (Horiba Aramis)을 이용하여 여기 파장 532 nm 레이저로 CNT의 결정성을 확인하였다. 또한 CNT의 순도 분석은 TGA분석 (Thermogravimetric analyzer, TGA, TA Instruments; SDT Q600)을 이용하였다. 기판표면의 화학성분은 X선 회절법 (X-ray diffractometry, XRD, PANalytical-X'pert PRO)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

우선, CNT성장에 미치는 전처리의 영향이 열산화 과정에 의한 산화물 형성의 영향인지, 입자의 형성 및 확산에 의한 영향인지 알아보기 위해서 기판 표면의 화학적인 조성을 XRD로 관찰하였다. Fig. 2(a)는 성장하기 전 Inconel 기판의 전처리 유무에 따른 XRD 관찰 결과로써 전처리 전 Inconel 기판의 표면조성과 공기 중에서 725°C로 열산화 처리 후 기판의 표면조성, 725°C 열산화 처리된 기판을 10분간 환원한 뒤 Ar으로 냉각한 기판 즉, 성장하기 직전 상태의 기판으로 준비시켜 Fig. 2(a)와 같은 피크가 나왔다. 전처리 전의 기판에서는 Inconel 고유의 피크가 나타났으며, 고온에서 열산화 처리를 거치고 난 뒤 Inconel에 함유되어 있는 금속성분들이 산화되어 Cr₂O₃, NiCrO₄, NiO, FeNi₃ 등 다양한 종류의 피크가 나타났다. 열산화 처리된 기판을 725°C에서 10분간 환원한 뒤 기판에서는 산화된 피크가 사라지고 전처리 전 Inconel 기판 표면조성과 동일한 피크가 나타났다.

Fig. 2(b)는 다양한 전처리 조건의 기판 위에 성장된 CNT 중에서 CNT가 가장 높이 성장한 조건인 725°C에서 열산화 처리한 기판 위에 CNT를 다양한 온도에서 성장한 뒤 XRD 분석하였다. 그라파이트 피크가 26°에 나타난 것으로 보아 CNT가 성장된 것을 확인할 수 있고 성장 온도가 증가할수록 그라파이트 피크가 점점 폭이 좁아지는 것을 관찰할 수 있다.

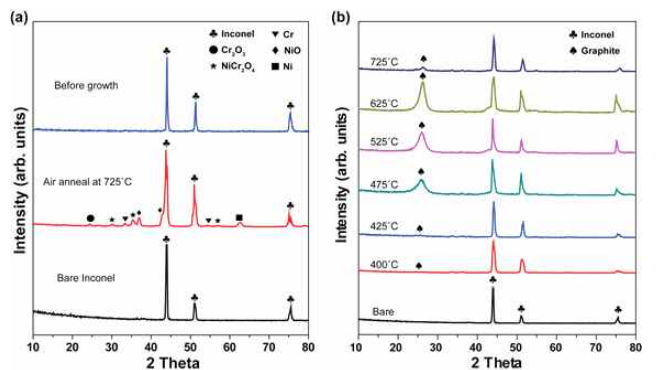


Fig. 2 XRD patterns (a) before and (b) after CNT growth at different temperatures.

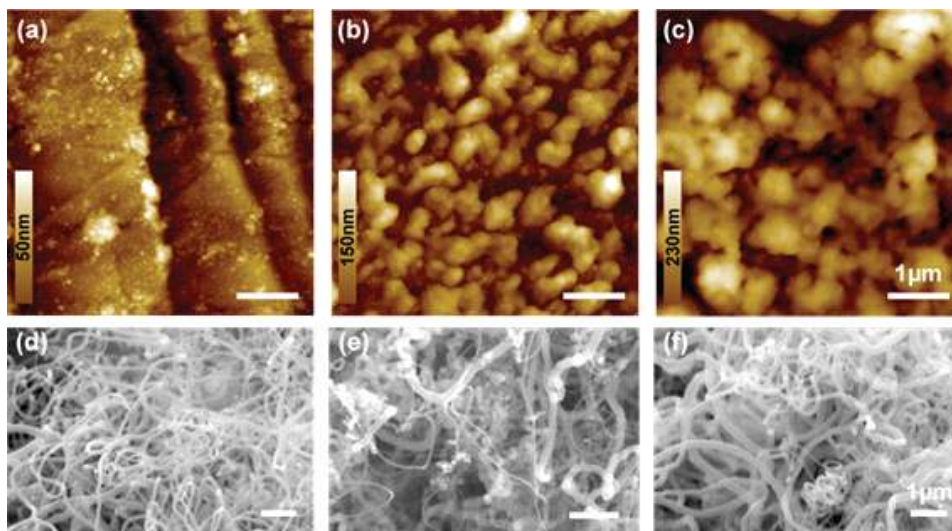


Fig. 3 (a~c) AFM images of Inconel substrates and (d~f) SEM images of CNTs. (a) and (d) are without pretreatment, (b) and (e) are annealed at growth temperature, and (c) and (f) are annealed at 725°C.

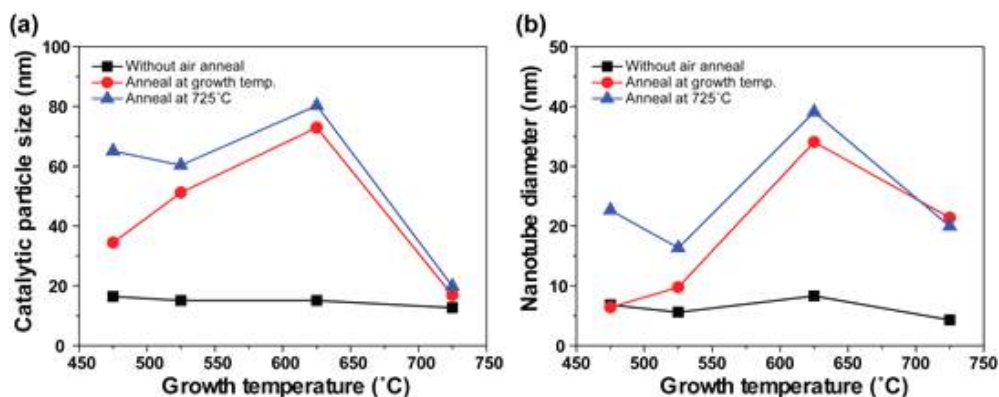


Fig. 4 (a) Catalytic particle size versus growth temperature and (b) CNT diameter versus growth temperature are shown with respect to the different pretreatment conditions.

전처리 조건에 따라 Inconel 기판 표면에 형성되는 입자들을 관찰하기 위해서 Fig. 3(a)-(c)와 같이 3종류의 전처리 조건에 따른 Inconel 기판의 AFM을 관찰하였다. 열산화 처리를 하지 않았을 때 기판의 표면은 (a), 성장온도에서 열산화 처리를 하였을 때 기판의 표면은 (b), 725°C에서 열산화 처리 하였을 때 기판의 표면은 (c)로, 모두 최적온도 625°C에서 분석한 결과로 매우 다양하게 나타났다. 열산화 처리에 따라 표면조도가 변하는 것을 볼 수 있고, 표면에 형성된 입자는 Fig. 4에 나타내었다. 각 조건에서 성장한 CNT를 관찰하였고, Fig. 3(d) 열산화 처리하지 않은 기판에 CNT를 성장시켰을 때, (e) 성장온도에서 열산화 처리 후 CNT를 성장시켰을 때, (f) 725°C에서 열산화 처리 후 CNT를 성장시켰을 때의 SEM이미지이다. 열산화 처리하지 않은 기판에서 성장한 CNT보다 열산화 처리한 기판에서 성장한 CNT의 직경차이가 매우 크게 나타났으며, 정량적인 분석결과는 다음 그림에서 설명한다.

Fig. 4 (a)와 (b)에 Inconel 기판 표면에 형성된 입자들의 크기와 각 기판에서 성장한 CNT의 직경분석 결과를 그래프로 나타냈다. 열산화 처리하지 않은 기판은 다양한 온도에서 입자 및 CNT의 직경차이가 크게 나타나지 않았으나, 성장온도와 725°C에서 열산화 처리된 기판의 경우 직경이 열산화 처리를 하지 않았을 때 Inconel 표면에 형성된 입자의 평균 크기는 8.32 nm이나 열산화 처리를 한 기판 표면에는 크기가 다양한 입자들이 형성되었다. 성장온도에서 열산화 처리하였을 때 입자의 평균 크기가 34.06 nm로 증가하였고, 이와 비교하여 725°C에서의 열산화 처리한 Inconel기판의 표면에는 계곡 형태의 입자들이 형성되어 입자의 평균 크기는 39.05 nm로 표면조도가 다른 조건의 기판 전처리에 비해 가장 크게 변화하였다. 이는 열산화 처리에 의해 금속 표면에 형성되는 산화물은 그 아래의 금속과 서로 다른 격자 상수를 가지기 때문에 금속 표면이 거칠어진 것이다. 열산화 처리를 하지 않은 기판에서보다 열산화

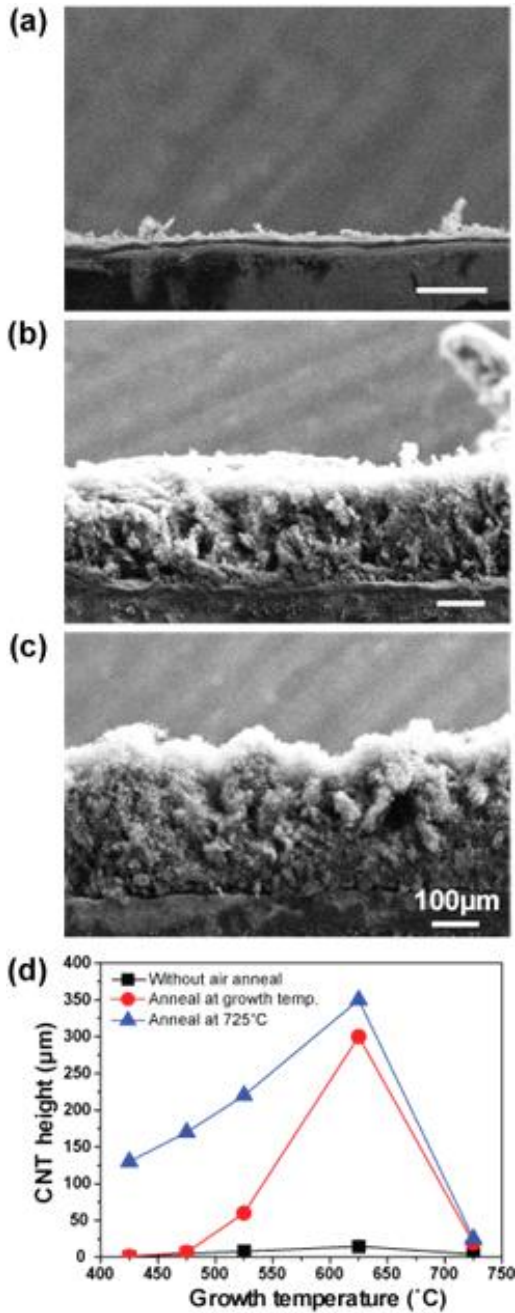


Fig. 5 SEM images of CNT on Inconel substrates under (a) without pretreatment, (b) annealed at growth temperature, and (c) annealed at 725°C. (d) Relation between CNT height and growth temperature.

처리를 한 기판표면의 거칠기가 증가했으며, 다양한 크기의 입자들이 형성되었다. 특히 725°C에서 열산화 처리한 기판표면의 거칠기 증가가 가장 뚜렷하게 나타났으며, 다른 전처리 기판과 입자의 직경 차이가 가장 크게 나타났다.

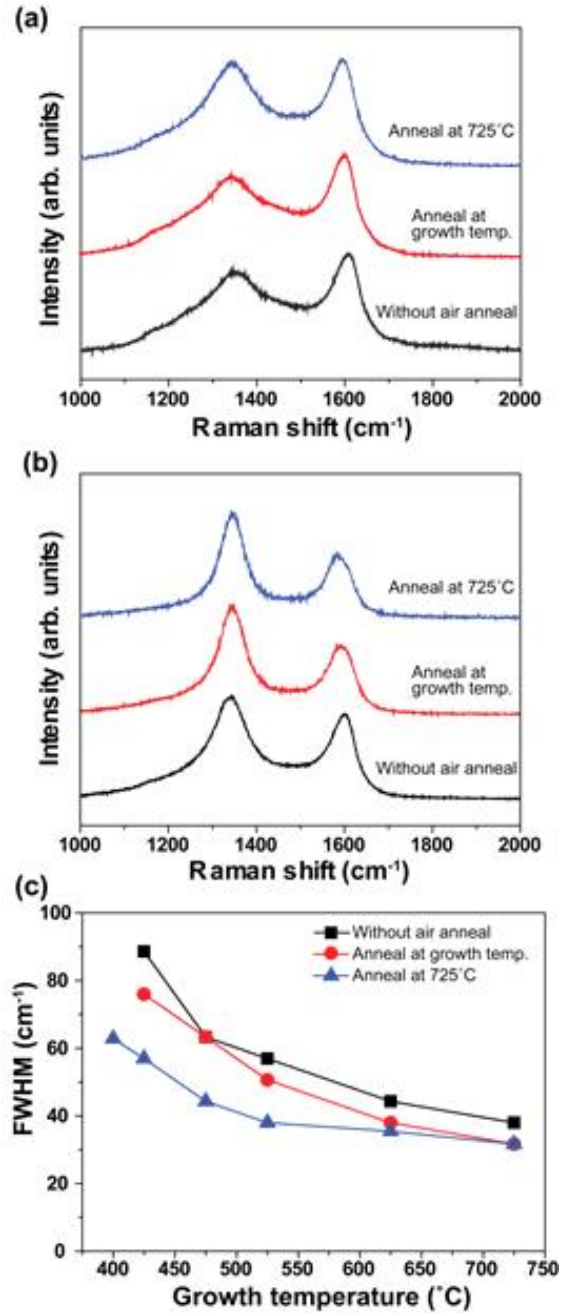


Fig. 6 Raman spectra of CNTs grown on Inconel substrates at (a) 425°C and (b) 625°C. (c) FWHM of D band versus growth temperature as a function of the different pretreatment.

각 전처리 조건을 거친 Inconel 기판 위에 성장한 CNT를 살펴보면, 열산화 처리가 없는 Inconel 기판에서는 15.09 nm의 비교적 균일한 직경을 가진 CNT가 성장하였으나 성장온도에서 열산화 처리를 거친 기판에서 성장한 CNT의 직경은 72.88 nm 이었고, 725°C

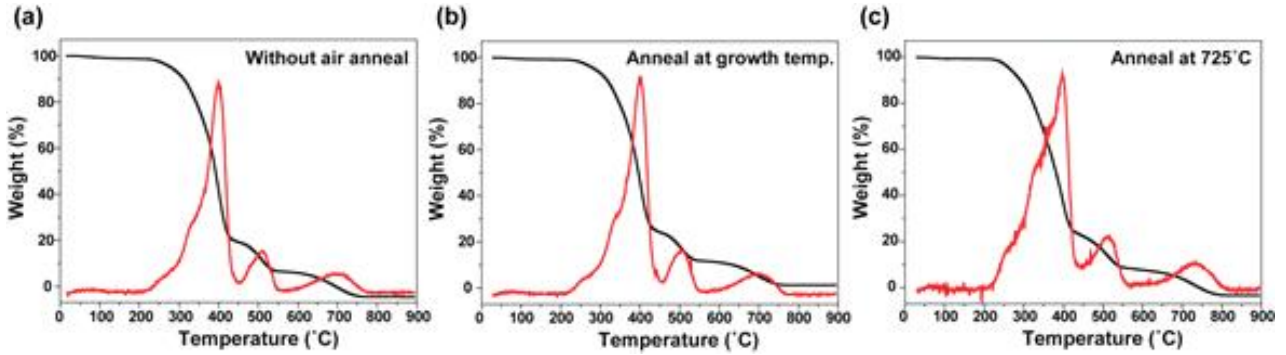


Fig. 7 TGA curves of CNTs grown under (a) without pretreatment, (b) annealed at growth temperature, and (c) annealed at 725°C.

에서 열산화 처리를 거친 기판에서 성장한 CNT의 직경은 각각 80.31 nm로 관찰되었다. 열산화 처리에 의해 기판 표면에서 금속산화물의 형성으로 인해 입자가 크게 형성된 것으로 판단된다.

CNT 합성수를 증대효과를 뚜렷하게 관찰하기 위해서 SEM으로 단면을 관찰하였다. 금속기판의 산화열처리에 따라 CNT를 성장시켜본 결과 Fig. 5(a)-(c)에 보는 바와 같이 Inconel 기판을 열산화 처리하지 않은 기판에 비해 열산화 처리를 한 기판에서 성장한 CNT의 높이가 매우 두드러지게 증가하였다. 특히 고온(725°C)에서 열산화 처리 후 CNT를 성장시킨 결과를 보면 저온에서도 합성수율이 증대된 것을 확인할 수 있으며, 625°C에서 CNT의 높이 변화가 약 30배 이상 증대된 것을 볼 수 있다. 이는 725°C에서 열산화 처리에 의해 CNT가 성장하기 위한 site가 많아졌기 때문이며 저온에서도 CNT의 성장 수율의 증대에 기여하는 것으로 보인다. 각 온도에 따른 CNT의 높이는 Fig. 5(d)에 나타냈다.

Fig. 6은 앞의 기판 전처리 조건에 따라 성장시킨 CNT의 라만 분석결과이다. 전처리에 따라 준비된 Inconel 기판 위 CNT를 625°C에서 성장시켰을 때의 결과(a)와 저온 425°C에서 성장시켰을 때의 결과(b)이다. D 피크와 G 피크가 $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 과 $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. (c)는 400~725°C의 다양한 온도범위에서의 라만 분석 후 D 피크에 대한 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)으로 성장온도가 증가함에 따라 반치폭은 점점 감소하는 경향을 보였으며, 이는 저온에서보다 고온에서 흑연 층이 형성될 때 결합이 덜 발생하였기 때문에 결정성이 증가한 것으로 판단된다.

CNT의 결정성을 평가하기 위한 다른 방법으로, TGA 분석을 하였다. TGA 분석은 CNT의 종류 및 결합 밀도와 타는 온도가 밀접한 관계가 있기 때문에 CNT의 결정성에 관해 알 수 있다. Fig. 7에 나타난 그래프는 다양한 전처리 방법에 의해 처리된 Inconel 기판 위에 성장한 CNT를 10 °C/min의 속도로 900°C까지 공기를 흘려주면서 가열한 TGA 분석 결과이고, 미분한 TGA는 빨간색 선으로 나타냈다. (a)는 전처리 하지 않은 Inconel 기판 위 CNT, (b)는 성장온도에서 열산화 처리한 Inconel 기판 위 CNT, (c)는 725°C에서 열산화 처리한 Inconel 기판 위 CNT이다. 세 조건의 CNT 모두 3단계에 걸쳐 무게 감소가 나타났으며, 비정질 탄소는 결정성 CNT보다 열 안정성이 낮기 때문에

낮은 온도인 200~400°C에서 무게감소가 나타났다. 400~530°C에서 CNF에 의한 두번째 무게감소가 나타났고, 530~750°C에서 결정성 CNT에 의한 나머지 무게감소가 나타났다.

Inconel 기판 위에 성장시킨 CNT를 Fig. 8에 보는 바와 같이 Arrhenius plot으로 나타내었다. 전처리 하지 않은 Inconel 기판 위 CNT는 사각형 모양(검정색)으로, 성장온도에서 열산화 처리한 Inconel 기판 위 CNT는 동그라미 모양(빨간색)으로, 725°C에서 열산화 처리한 Inconel 기판 위 CNT는 삼각형(파란색)으로 나타내었다. 세 조건 중 725°C에서 열산화 처리한 Inconel 기판 위 CNT의 활성화 에너지 값이 가장 적게 나왔다. 이는 열처리로 인한 입자들의 형성이 CNT가 성장하는 데 필요한 핵생성 자리를 더 쉽게 만들어 준 것이라 추측된다. 525°C를 기준으로 하여 활성화 에너지를 나눠보면 525°C보다 낮은 온도에서 전처리 온도를 높게 한 기판일수록 CNT가 성장하는 데 필요한 활성화 에너지가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 동일한 Inconel 기판을 사용한 S. Pal et al. 연구에서는 xylene-ferrocene CVD법으로 500~820°C의 온도에서 CNT를 합성하여 $136 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ 의 활성화에너지 값을 구하였다^[9].

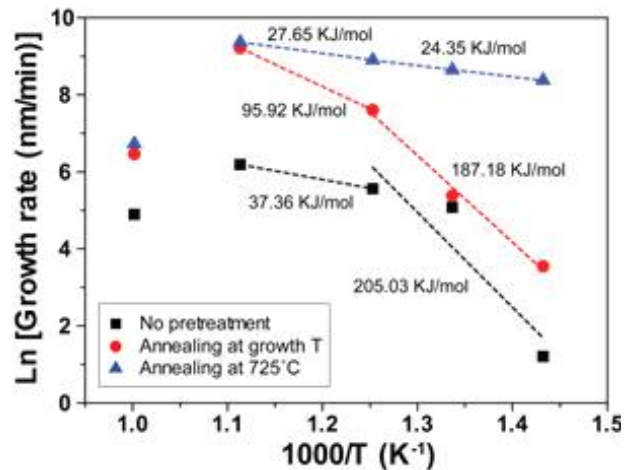


Fig. 8 Arrhenius plot for the growth rates of CNTs on Inconel substrates as a function of the different pretreatment.

4. 결론

본 연구에서는 Inconel 600 합금을 CNT의 합성 기판으로 이용했을 때, 다양한 기판의 열산화 전처리 방법이 CNT의 합성수율과 저온합성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 연구하였다. 연구 결과 성장 전 금속기판의 열산화 처리는 금속기판의 표면조도의 증가하게 하였고, 이는 CNT 성장온도의 저온화에 큰 영향을 준 것으로 밝혀졌다. 구체적으로, 열산화 처리온도를 성장온도와 동일하게 하는 방법과 특정 온도로 고정시키는 방법으로 나누어 CNT 합성수율과 저온합성에 미치는 열처리 온도의 의존성을 살펴 본 결과, 열산화 처리순서 및 처리온도에 의해 CNT의 성장 정도가 큰 차이를 나타낼 수 있었고, 725°C에서 열산화 처리한 금속기판에서 CNT의 저온성장이 활성화 됨을 알 수 있었다. 본 연구결과는 CNT 합성기판의 전처리 온도가 CNT의 합성수율 및 저온성장에 매우 중요한 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

References

- [1] Iijima, S., 1991, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 354 56.
- [2] Ajayan, P.M., 1999, Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.*, 99 1787.
- [3] Bethune, D.S., Klang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., 1993, Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls, *Nature*, 363 605.
- [4] Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J.E., 1997, Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique, *Nature*, 388 756.
- [5] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tománek, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E., 1996, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, 273 483.
- [6] Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, Z.G., 1996, Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes, *Science*, 274 1701.
- [7] Geohegan, D.B., Poretzky, A.A., Ivanov, I.N., Jesse, S., Eres, G., Howe, J.Y., 2003, In Situ Growth Rate Measurements and Length Control during Chemical Vapor Deposition of Vertically Aligned Multiwall Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 83 1851.
- [8] Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H., Bush, P., Siegal, M.P., Provencio, P.N., 1998, Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass, *Science*, 282 1105.
- [9] Ducati, C., Alexandrou, I., Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J., Robertson, J., 2002, Temperature Selective Growth of Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.*, 92 3299.
- [10] Kim, K.E., Kim, K.J., Jung, W.S., Bae, S.Y., Park, J.H., Choi, J.H., Choo, J.B., 2005, Investigation on the Temperature-Dependent Growth Rate of Carbon Nanotubes Using Chemical Vapor Deposition of Ferrocene and Acetylene, *Chem. Phys. Lett.*, 401 459.
- [11] Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Kohno, M., 2002, Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol, *Chem. Phys. Lett.*, 360 229.
- [12] Chhowalla, M., Teo, K.B.K., Ducati, C., Rupesinghe, N.L., Amaratunga, G.A.J., Ferrari, A.C., Roy, D., Robertson, J., Milne, W.I., 2001, Growth Process Conditions of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.*, 90 5308.
- [13] Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., Gu, Z., 2008, Influence of Ethylene and Hydrogen Flow Rates on the Wall Number, Crystallinity, and Length of Millimeter-Long Carbon Nanotube Array, *J. Phys. Chem. C* 112 12706.
- [14] Duy, D.Q., Kim, H.S., Yoon, D.M., Lee, K.J., Ha, J.W., Hwang, Y.G., Lee, C.H., Cong, B.T., 2009, Growth of Carbon Nanotubes on Stainless Steel Substrate by DC-PECVD, *Appl. Surf. Sci.*, 256 1065.
- [15] Gao, L., Peng, A., Wang, Z.Y., Zhang, H., Shi, Z., Gu, Z., Cao, G., Ding, B., 2008, Growth of Aligned Carbon Nanotube Arrays on Metallic Substrate and Its Application to Supercapacitors, *Solid State Commun.*, 146 380.
- [16] Hiraoka, T., Yamada, T., Hata, K., Futaba, D.N., Kurachi, H., Uemura, S., Yumura, M., Iijima, S., 2006, Synthesis of Single- and Double-Walled Carbon Nanotube Forests on Conducting Metal Foils, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 13338.
- [17] Masarapu, C., Wei, B., 2007, Direct Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes on Treated Stainless Steel Substrates, *Langmuir*, 23 9046.
- [18] Yi, W., Yang, Q., 2010, CVD Growth and Field Electron Emission of Aligned Carbon Nanotubes on Oxidized Inconel Plates without Addition of Catalyst, *Diam. Relat. Mater.*, 19 870.

- [19] Pal, S.K., Talapatra, S., Kar, S., Ci, L., Vajtai, R., Borca-Tasciuc, T., Schadler, L.S., Ajayan, P.M., 2008, Time and Temperature Dependence of Multi-Walled Carbon Nanotube Growth on Inconel 600, *Nanotechnol*, 19 45610.
- [20] Nessim, G.D., Seita, M., O'Brien, K.P., Hart, A.J., Bonaparte, R.K., Mitchell R.R., Thompson, C.V., 2009, Low Temperature Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Electrical Contact to Metallic Substrates Enabled by Thermal Decomposition of the Carbon Feedstock, *Nano Lett*, 9 3398.