

RTCVD 반응기에서 Ni 촉매를 이용한 탄소나노튜브의 성장

모영환 · 박기수 · 박상호 · 남기석[†]

전북대학교 공과대학 화학공학부
(2000년 4월 18일 접수, 2000년 7월 25일 채택)

Growth of Carbon Nanotubes Using Ni Catalysts in RTCVD Reactor

Young Hwan Mo, Ki Su Park, Sang Ho Park and Kee Suk Nahm[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea
(Received 18 April 2000; accepted 25 July 2000)

요 약

RTCVD(rapid thermal chemical vapor deposition) 반응기에서 Ni 촉매를 이용하여 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 성장시켰다. 탄소나노튜브의 최적성장조건을 찾기 위하여 촉매 기판의 종류, 성장온도와 시간, 촉매의 함량, 희석기체의 종류를 변환시켜가며 성장하여 그 특성을 분석하였다. 그 결과 Ni/Al₂O₃ 디스크형 펠렛을 기판으로 사용하여 아세틸렌(C₂H₂) 원료기체와 수소(H₂) 희석기체를 각각 10 sccm과 100 sccm을 공급하면서 600 °C, 1 torr에서 30분 동안 성장시킬 때 탄소나노튜브가 가장 잘 성장함을 알 수 있었다. 성장된 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotube, SWNT)였다. 성장 중 반응기 내의 기체를 분석한 결과 성장온도에서 C₂H₂가 기상에서 분해되어 탄소나노튜브의 성장에 참여하는 것이 아니고 C₂H₂ 기체 분자가 Ni 촉매 표면에 흡착된 후 탄소 원자로 분해되어 탄소나노튜브 성장반응에 참여하는 것임을 알 수 있었다.

Abstract – Carbon nanotubes were grown using nickel catalyst in a rapid thermal chemical vapor deposition(RTCVD) reactor. The optimum growth condition of carbon nanotubes was examined as functions of catalyst type, growth temperature and time, catalyst content, and dilution gas. It was observed that large amount of carbon nanotubes was grown on a Ni/Al₂O₃ disc-type pellet at 600 °C and 1 torr for 30 min with 10 sccm C₂H₂ and 100 sccm H₂, respectively. The grown nanotubes were identified to be a single-wall carbon nanotube. The gas analysis during the growth showed that C₂H₂ was not decomposed in gas phase at the growth temperature. The C₂H₂ molecules were directly adsorbed on the surface of nickel catalyst and decomposed into carbon atoms which participated in the growth of carbon nanotubes.

Key words: Carbon Nanotube, Nickel Tip, Mass Spectrum, Growth Mechanism

1. 서 론

탄소나노튜브는 일본전기회사(Nippon Electronic Corporation; NEC) 부설연구소의 Sumio Iijima 박사에 의해 처음 보고되었다[1]. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합되어 탄소원자가 육각형 벌집 모양을 이루면서 만들어진다. 나노튜브는 속이 빈 튜브의 모양을 가지고 있고 그 튜브의 직경은 보통 수백 나노미터(nm) 이하이다.

탄소나노튜브는 그 구조에 따라 다양한 전기 및 기계적 특성을 보이기 때문에[2, 3] 전계 방출 디스플레이(field emission display)[4], 2차 전지와 연료전지(secondary battery and fuel cell)[5], 극미세 전자스위치 소자와 초미세 시스템[6], 기체저장(gas storage)[7], STM · AFM probe의 tip, 고출력 전기화학 축전기(high power electrochemical capacitors) 등의 다양한 분야에 응용이 가능한 것으로 제시되고 있다. 또한 탄소

나노튜브를 반응 주형(reacting template)으로 사용하여 다른 재료의 나노튜브나 나노막대(nanorod)를 성장하는 경우[8, 9] 나노공학(nanotechnology)분야의 미래 장치산업에 크게 기여할 것으로 기대되어 최근에 관심이 고조되고 있다.

탄소나노튜브는 전이금속 촉매를 이용하여 성장하는데, 초기에는 주로 전기방전법(arc discharge)을 사용하였으나 현재는 여러 가지 성장방법이 활발하게 연구되고 있다. 탄소나노튜브의 대표적인 합성방법으로는 전기방전[10, 11], 레이저증착(laser ablation)[12, 13], 탄화수소의 열분해에 의한 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[14, 15], 플라즈마화학 기상증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition)[16, 17] 등이 사용되고 있다.

나노튜브의 성장과 분석 그리고 응용에 관한 연구는 수년간의 연구과정에서 대량생산과 정제를 통한 고순도의 시료를 얻는 과정이 큰 문제로 제기되어 왔다. 특히, 대량생산을 위해 필수적인 과정으로 나노튜브의 성장메커니즘을 밝히는 연구와 나노튜브와 나노막대의 성장, 길이, 직경, 그리고 결정성에 대한 제어는 나노재료(nano-materials)를 상업화

[†]E-mail: nahmks@moak.chonbuk.ac.kr

Table 1. The preparation condition of substrates for the growth of carbon nanotubes

Substrate no.	Substrate type	Preparation condition
1	Ni/Al ₂ O ₃ disc	Heat treatment of Ni/Al ₂ O ₃ mixed disc-type pellet(1 cm diameter) at 1,000 °C for 10 hr in electrical furnace
2	Ni foam mesh	1 × 1 cm ² Ni mesh with line width of 5 μm
3	Ni/Si(100)	Ni(50 nm) sputter condition(350°C, 3.7 mtorr, 30 min, 1 × 1 cm ² Si(100))
4	Ni-TiN/Si(100)	Ni(50 nm) and TiN(50 nm) sputter conditions (350 °C, 4 mtorr, 40 W, 30 min, 1 × 1 cm ² Si(100))

하여 실생활에 이용하는데 가장 중요한 기술로 대두되고 있다[10].

따라서 본 연구에서는 다량 생산 방법으로 적합한 공정으로 알려진 화학기상증착법 중의 하나인 RTCVD법을 이용하여 Ni 촉매상에서 탄소나노튜브를 성장하는 연구를 수행하였다. RTCVD는 다른 화학기상증착법에 비하여 순간적인 온도조절이 가능하며, 불순물의 오염을 줄일 수 있어 고품위 결정성장에 이용되고 있다. 탄소나노튜브의 최적 성장조건을 결정하기 위하여 기판의 종류, 성장온도와 시간, 촉매의 함량 및 회석기체를 변화시켜가며 성장하여 그 성장 특성을 분석하였다. 성장 중 반응기내의 기체성분을 질량분석기로 분석하여 탄소나노튜브의 성장기구를 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

탄소나노튜브의 성장을 위해 다양한 촉매 기판을 사용하였다. 사용한 기판은 기판 번호와 함께 Table 1에 나타내었다. Ni/Si와 Ni/TiN/Si는 1×1 크기의 Si(100) 표면에 Ni와 Ni/TiN을 RF-magnetron sputtering 하여 제작하였고 Ni foam mesh도 같은 크기로 절단하여 사용하였다. 또한 Ni/Al₂O₃ 디스크형 펠렛(disk-type pellet)은 니켈(nickel; 1-3 μm)과 알루미나(alumina, α-Al₂O₃; 0.3 μm)의 혼합비를 50 : 50으로 혼합하여 잘 섞은 후에 0.5 g의 무게를 측정하여 압착기(2 ton/cm²)를 이용해 제조한 것으로 직경은 1 cm이다. 이렇게 제작된 디스크형 펠렛에 강도를 주기 위해 전기로에서 5 °C/min의 승온속도로 1,000 °C까지 상승하여 10시간 동안 처리한 다음 상온으로 온도를 낮추는 과정을 거쳐 제작하였다. 제작된 기판은 아세톤으로 5분 동안 초음파 세척을 수행한 후 반응기에 장착한다. 탄소나노튜브 성장장치는 2분 내에 성장 온도까지 올릴 수 있는 RTCVD 반응기를 사용하였으며, 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었고 RTCVD 반응기에 대한 상세한 설명은 문헌[18]에 보고되어 있다. 성장 공정도 Fig. 2에 상세히 나타내었다. 반응기 내부의 압력이 10⁻³ Torr로 진공상태가 유지되면, 100 sccm(standard cubic centimeter per min)의 수소를 공급한다. 반응기 내부가 충분히 수소분위

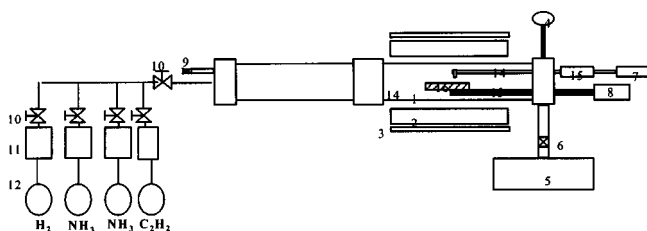


Fig. 1. Schematic diagram of RTCVD reactor for carbon nanotube growth.

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Quartz chamber | 9. Leak valve |
| 2. Tungsten halogen lamp | 10. Throttle valve |
| 3. Reflector | 11. Mass flow controllers |
| 4. Vacuum gauge | 12. Source gas |
| 5. Rotary pump | 13. Thermocouple |
| 6. Gate valve | 14. Quartz tube |
| 7. Mass spectrometer | 15. Filter |
| 8. Temp. controller | 16. Substrate |

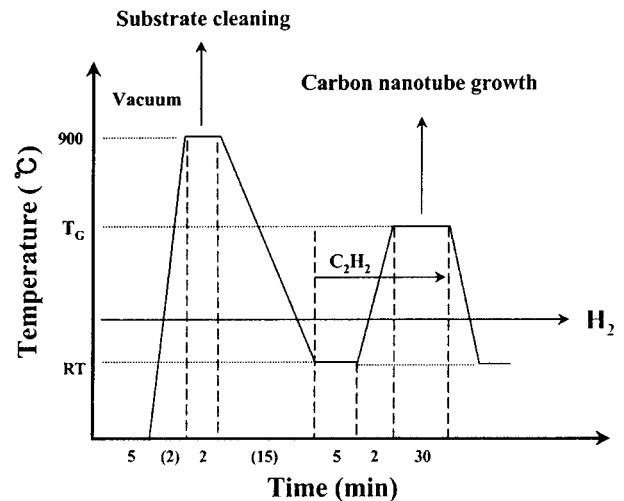


Fig. 2. Growth sequences for carbon nanotube.

기가 되면 기판의 표면처리를 위해 900 °C로 온도를 상승하여 2분 동안 에칭(etching)한다. 에칭공정을 마치면 온도를 상온으로 낮추고, 반응기에 10 sccm의 아세틸렌(acetylene, C₂H₂)과 100 sccm의 수소를 공급한다. 약 5분 동안 충분히 공급한 후, 반응기 내부가 성장공정에 필요한 기체로 전부 채워지면 기판을 성장온도로 조절하고 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장조건이 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위해 기판의 형태, 성장온도, 시간, 촉매의 함량, 회석기체를 성장변수로 하여 탄소나노튜브를 성장시켰다. 반응기체인 C₂H₂는 10 sccm으로 유량을 일정히 유지하고 100 sccm의 H₂로 희석하였다. 반응압력은 1 torr였으며 성장온도는 500-800 °C로 변화시켰고, 성장시간은 10-60 min의 범위에서 실험하였다.

성장한 나노튜브의 구조적 특성을 조사하기 위하여 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD)와 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 이용하였다. 성장한 시료의 표면 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하였고, 반응중 생성되는 기체성분을 분석하기 위해 사중극자 질량분석기(quadrupole mass spectroscopy, QMS)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 성장기판의 영향

Fig. 3은 Table 1에 나타낸 여러 성장기판 위에 600 °C, C₂H₂/H₂=10/100 sccm에서 30분 동안 성장한 나노튜브의 SEM을 보이고 있다. Fig. 3(a)에서 나타난 것처럼 Ni와 Al₂O₃를 50 : 50의 혼합하여 제조한 디스크형 펠렛 기판 1을 사용하여 성장시킨 경우는 다발(bundle) 형태의 탄소나노튜브가 다량으로 성장되었다. 이에 반하여 기판 2를 사용하여 성장한 경우에는 Fig. 3(b)에서 보이고 있는 것처럼 성장된 시료의 표면을 관찰해 보면 탄소덩어리와 함께 소량의 탄소나노튜브가 성장함을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 3(c)와 (d)에서 나타난 것처럼 기판 3과 기판

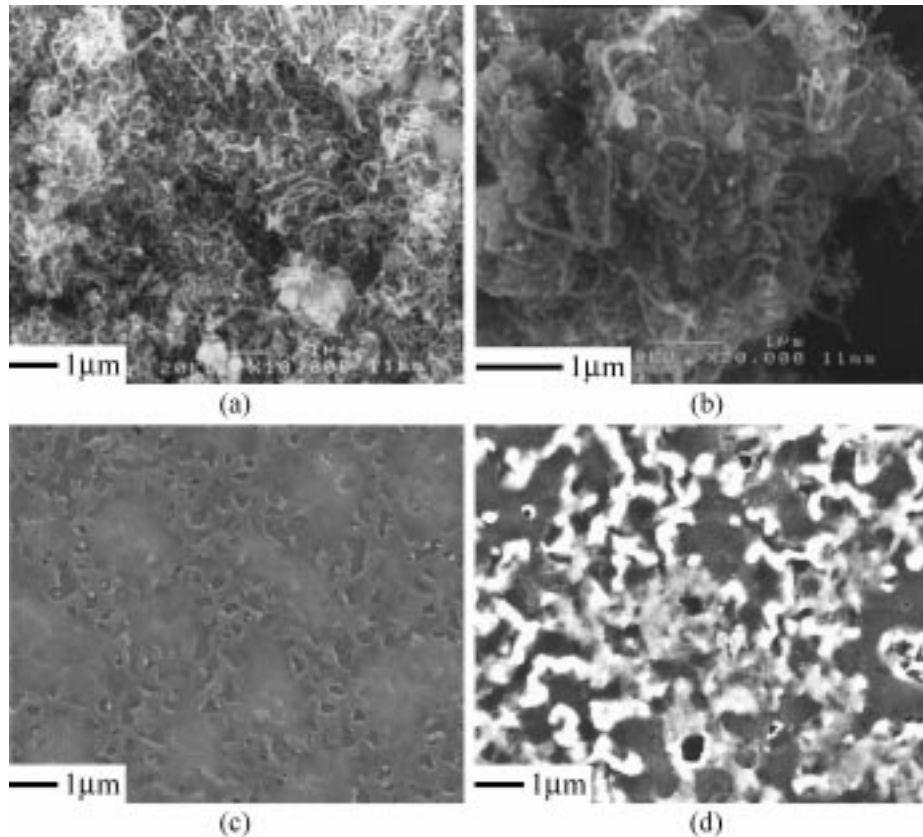


Fig. 3. SEM images for the morphology of carbon nanotubes grown on (a) Ni/Al₂O₃ pellet, (b) Ni foam mesh, (c) Ni/Si(100), and (d) Ni/TiN/Si(100) at 600 °C for 30 min with C₂H₂/H₂=10/100 sccm.

4를 사용한 경우에는 본 실험조건에서는 나노튜브의 성장이 관찰되지 않았다. 이처럼 본 실험에서는 Si(100)위에 Ni이나 Ni-TiN을 코팅한 기판 위에서는 탄소나노튜브의 성장을 관찰할 수 없었으며, 분말상의 Ni이나 선상의 Ni로 이루어진 기판 1과 2에서만 탄소나노튜브의 성장을 관찰할 수 있었다. 이는 Ni의 표면적이 탄소나노튜브의 성장에 중요한 영향을 미침을 잘 나타내고 있다. Si(100)표면에 코팅된 Ni이나 Ni-TiN 박막에 비해 Ni 분말이 함유된 기판 1이나 Ni 선으로 구성된 기판 2가 훨씬 높은 표면적을 갖기 때문에 탄소나노튜브가 생성되는 것으로 생각된다. 또 다른 설명은 본 실험조건에서는 기판 3과 4보다는 기판 1이나 기판 2가 촉매 활성점을 형성하기가 용이하기 때문으로 생각된다. Si(100)위에 Ni을 코팅한 기판을 사용하여 탄소나노튜브의 성장에 성공한 연구보고에 따르면 Ni 표면을 NH₃ 기체로 열 및 플라즈마(plasma) 법으로 처리하면 다량의 탄소나노튜브가 성장된다고 보고하고 있다[19, 20]. 이는 Ni을 NH₃로 에칭시켜 Ni 표면에 촉매 활성점을 생성하여 주어야 탄소나노튜브가 생성됨을 보여주고 있다. 따라서 향후 실험에서는 기판 1을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다.

3-2. 성장온도의 영향

성장온도가 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 4에는 성장온도를 500-800 °C로 변화시켜 성장한 탄소나노튜브의 SEM 사진을 나타내었다. 그 결과 500 °C의 저온에서도 탄소나노튜브가 성장함을 확인할 수 있었다. 600-800 °C의 온도에서도 탄소나노튜브가 성장함을 관찰할 수 있었으나 600 °C의 성장온도에서 가장 많은 탄소나노튜브가 성장함을 볼 수 있었다. 이는 성장온도에 따라 원료기체의 열분해로부터 생성되는 반응성분이 달라지거나 촉매표면에 흡착된 반응성분의 표면반응이 달라져 탄소나노튜브 성장에 영향을 미치기 때문으

로 생각된다.

3-3. 성장시간의 영향

성장시간이 나노튜브 성장에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 5는 C₂H₂/H₂의 유량은 10/100 sccm을 공급하고 500-700 °C의 온도로 60분 동안 성장한 시료를 나타낸 것이다. 30분 동안 성장한 나노튜브의 SEM 사진인 Fig. 4와 비교해 볼 때, 각 온도에서 소량의 나노튜브가 성장되었고 최적 성장온도 조건인 600 °C에서 성장한 시료도 역시 30분 동안 성장한 시료보다 적은 양의 나노튜브가 성장함을 관찰할 수 있었다. Fig. 4와 비교해 성장시간이 길어짐에 따라 탄소나노튜브의 성장보다 탄소 알갱이(carbon grains)가 더 많이 관찰되었다.

3-4. Ni 함량의 영향

기판 1에서 Ni 함량이 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Ni의 함유율을 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100%로 변화시키면서 탄소나노튜브를 성장시켰다. 각 촉매의 함량에서 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진을 대표적으로 30, 40, 100%의 경우만 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보이고 있는 것처럼 Ni이 30% 이상 함유될 때부터 탄소나노튜브가 성장함을 관찰할 수 있었으며 그 이하에서는 성장되지 않았다. 이로부터 Ni의 함량이 탄소나노튜브의 성장에 중요한 영향을 미침을 알 수 있는데, 이는 Ni이 탄소나노튜브의 성장에 촉매로 작용함을 나타내는 결과이다. 그러나 100% Ni만으로 이루어진 기판에서는[Fig. 6(c)] 탄소나노튜브의 성장이 관찰되지 않았다. 이는 탄소나노튜브가 Ni 촉매 입자의 활성화된 자리(activated site)에서부터 성장이 시작되면서 그 형태가 100% Ni 펠렛에 존재하는 Ni 입자의 밀집된 구조 때문에 긴 모양의 튜브형태로 성장하지 못하고 탄소입자가 클러스터(cluster)

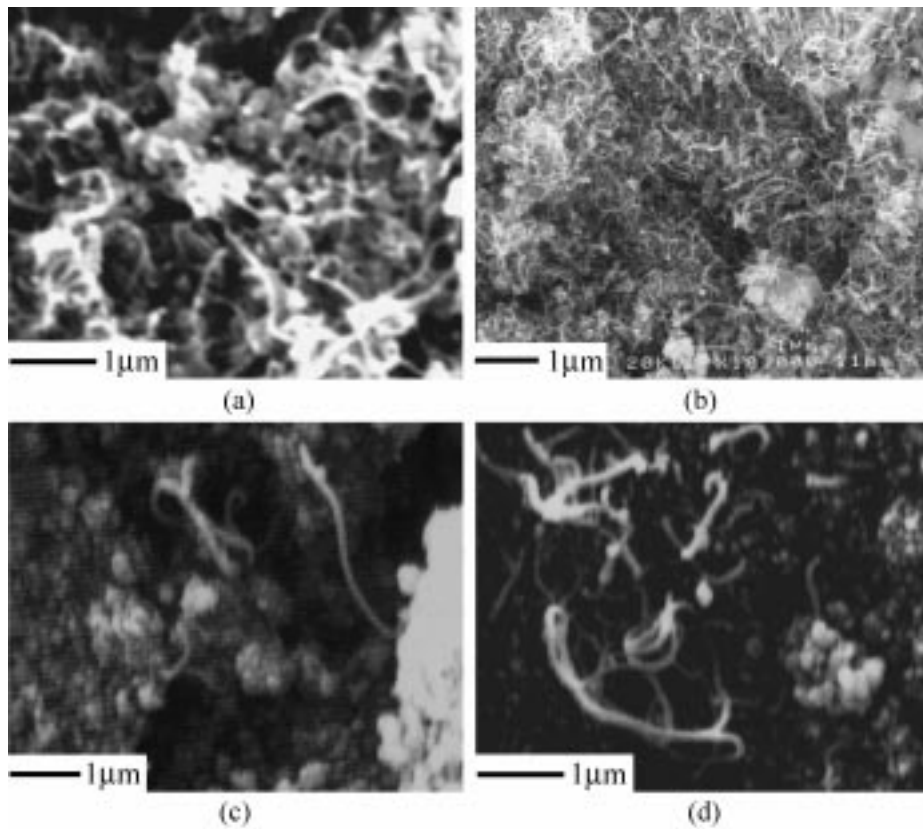


Fig. 4. SEM images for the morphology of carbon nanotubes grown for 30 min at various temperatures with $C_2H_2/H_2=10/100$ sccm. (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C.

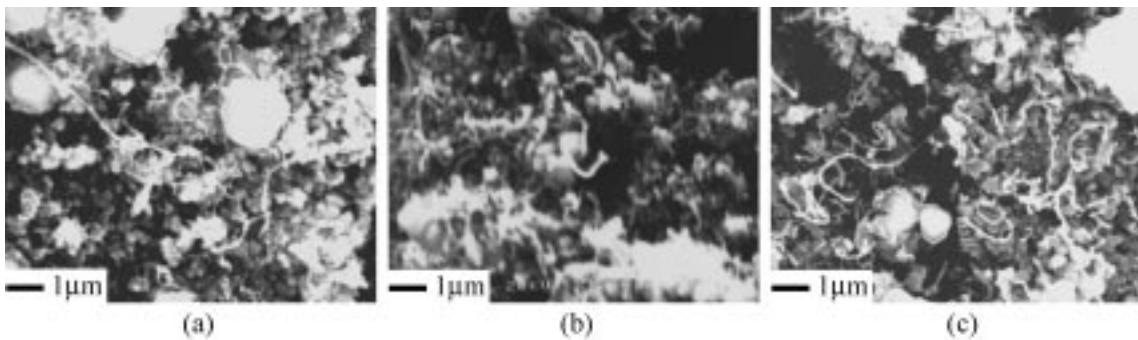


Fig. 5. SEM images for the morphology of carbon nanotubes grown for 60 min at various temperatures with $C_2H_2/H_2=10/100$ sccm. (a) 500 °C, (b) 600 °C, and (c) 700 °C.

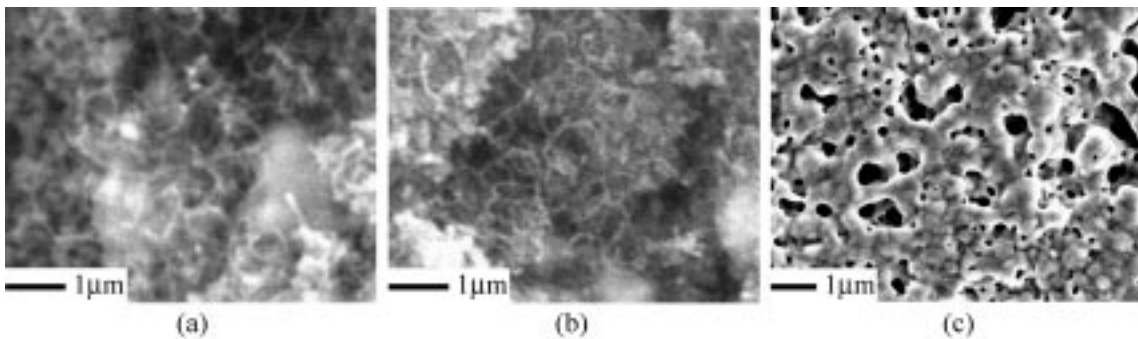


Fig. 6. SEM images for the morphology of carbon nanotubes grown at 600 °C for 30 min as a function of Ni content in substrate with $C_2H_2/H_2=10/100$ sccm. (a) Ni/ $Al_2O_3=30/70$, (b) Ni/ $Al_2O_3=40/60$, and (c) pure Ni pellet.

형태로 결합하면서 표면이 두꺼운 탄소층으로 덮히게 되어 나노튜브의 성장이 억제되어지는 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 지금까지

관찰한 SEM 사진을 통하여 가장 많은 나노튜브가 성장된 50%의 Ni 이 함유된 기판을 사용하여 특성 연구를 수행하였다.

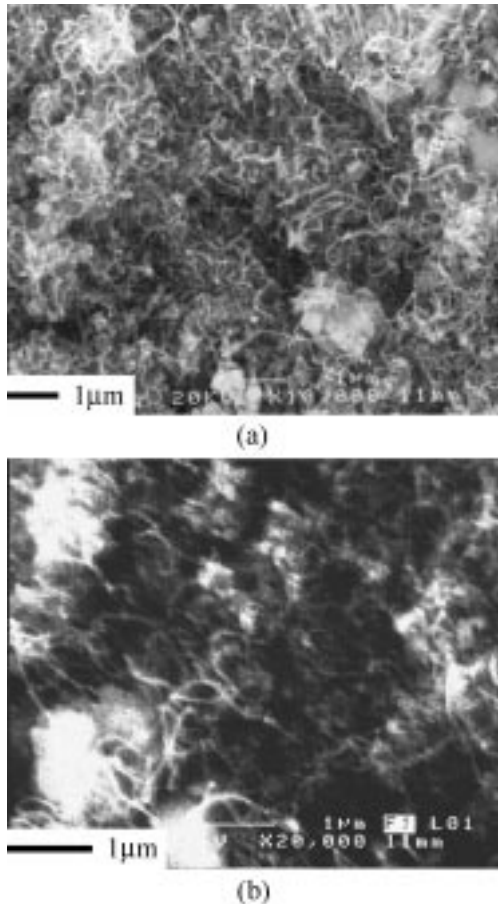


Fig. 7. SEM images for carbon nanotubes grown at different dilution gases on Ni/Al₂O₃ pellet at 600 °C for 30 min with 10 sccm C₂H₂ and 100 sccm carrier gas.

(a) H₂ and (b) N₂

3-5. 회석기체의 영향

회석기체가 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 7에 는 기관 1을 사용하고 회석기체를 달리하여 600 °C에서 30분 동안 성장한 시료의 SEM을 관찰한 것이다. 회석기체로는 각각 수소와 질소를 사용하였고 적용된 유량은 아세틸렌 10 sccm, 수소와 질소는 각각 100 sccm을 공급하여 두 회석기체와 아세틸렌 기체의 혼합비를 같게 하였다. 각각의 회석기체를 이용하여 탄소나노튜브를 성장한 결과 회석기체의 종류의 변화에 따라 성장된 정도가 거의 같았으며, Raman 분석에 의해 관찰된 피크의 위치를 서로 비교한 결과 Fig. 8에 보인 것과 같은 Raman 스펙트럼을 보여 동일한 특성을 갖는 탄소나노튜브가 성장함을 확인할 수 있었다. 이는 회석기체가 탄소나노튜브의 성장에 있어서 중요한 성장변수로 작용하고 있지 않음을 나타내고 있다.

3-6. 성장된 탄소나노튜브의 구조 분석

Fig. 8은 600 °C와 C₂H₂/H₂=10/100 sccm에서 기관 1에 30분간 성장한 탄소나노튜브를 300 K에서 Raman 분광법으로 분석한 결과이다. 광원은 1,064 nm에서 작동하는 neodymium-doped yttrium aluminium garnet (Nd : YAG) laser를 사용하였고 2 cm⁻¹의 정밀도를 갖고 100-2,000 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다. 146 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 radial breathing mode(RBM)로 단일벽 탄소나노튜브의 직경을 나타내는 피크이다[21]. RBM 피크는 단일벽 탄소나노튜브의 직경에 따라 130-200 cm⁻¹ 사이에서 나타나며, 본 실험에서 측정된 RBM 피크의 위치는 약 1.53 nm 직경의 단일벽 탄소나노튜브가 성장되었음을 보여주고 있다. 1,756 cm⁻¹

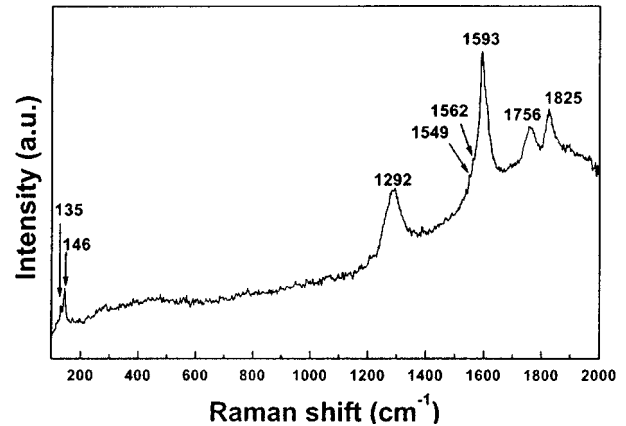


Fig. 8. FT-Raman spectrum for carbon nanotube grown at 600 °C for 30 min on Ni/Al₂O₃ with C₂H₂/H₂=10/100 sccm.

에서 관찰된 피크는 RBM 피크와 tangential mode(G-peak, 1,593 cm⁻¹)의 조합에 의해 나타나는 second order 라만 피크로 단일벽 탄소나노튜브의 성장을 나타내는 전형적인 피크이다[22]. 1,593 cm⁻¹의 G-peak는 1,292 cm⁻¹에서 나타난 피크와 함께 흑연화도(graphitization degree)를 나타내는 피크며, 이들 피크는 시료에 따라 다소의 위치의 이동이 생길 수 있다[23]. 또한 G-peak(1,593 cm⁻¹)의 앞부분에 나타나는 shoulder 피크들(1,549 cm⁻¹, 1,562 cm⁻¹) 역시 단일벽 탄소나노튜브 성장을 나타내는 특성 피크이다[24]. 1,825 cm⁻¹는 아직 명확히 규명되지는 않는 피크이다. 한편 G-peak의 뒷 부분에서 shoulder가 미약하게 관찰되는데 이는 성장된 시료에 미량의 다중벽 탄소나노튜브가 섞여 있음을 의미한다[25, 26]. 따라서 본 연구에서 Ni/Al₂O₃ 기관 위에 화학 기상증착법으로 성장한 나노튜브는 미량의 다중벽 탄소나노튜브를 함유된 단일벽 탄소나노튜브임을 알 수 있었다. 일반적으로 화학증착법에서는 다중벽 탄소나노튜브가 성장되는 것으로 보고되고 있으나[17, 27] 최근에 단일벽 탄소나노튜브가 화학증착법을 사용한 경우에도 성장된다고 보고하고 있다[28, 29]. 그러나 이 성장 메커니즘은 명확히 설명되어 있지 않다.

한편 146 cm⁻¹에서 관찰되는 RBM 피크는 1.53 nm 직경의 단일벽 탄소나노튜브가 성장되었음을 보여주고 있으나, 본 실험의 SEM 측정 결과는 단일벽 탄소나노튜브의 직경이 100 nm정도를 보이고 있다. 이것은 일반적으로 단일벽 탄소나노튜브가 bundle 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있는데[12], 본 실험에서는 SEM으로 시료의 직경을 관찰하기 때문에 정확한 직경을 구분할 수가 없고 직경이 크게 관찰되는 것으로 생각된다. 본 실험에서 성장한 탄소나노튜브의 정확한 구조와 직경을 확인하기 위해서는 고정밀 투과전자현미경의 분석이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

3-7. 반응기체 분석

탄소나노튜브의 성장 중 반응에 참여하는 반응기체를 분석하기 위하여 영국 HIDEN사의 QMS를 사용하였다. 분석은 탄소나노튜브를 성장하는 최적 조건(기관 1, 600 °C, C₂H₂/H₂=10/100 sccm, 30 min)에서 수행하였다. 또 아세틸렌과 같이 공급되는 수소가 성장에 미치는 영향과 성장에 관여하는 주 생성 성분을 규명하기 위하여 수소 대신 질소를 회석기체로 사용하여 기체분석을 수행하였다.

본 연구에서는 성장공정 중 생성되는 화학성분은 각 성분의 원자질량 단위인 amu(atomic mass unit)에 대한 생성된 성분의 분압(partial pressure; torr)으로 측정하였다. 분석결과를 서로 비교하기 위하여 반응 중에 질량분석으로 확인된 화학종인 H(1), H₂(2), C(12), CH₂ or N(14), CH₃(15), CH₄(16), H₂O(18), C₂(24), C₂H(25), C₂H₂(26), C₂H₃(27), N₂ or C₂H₄

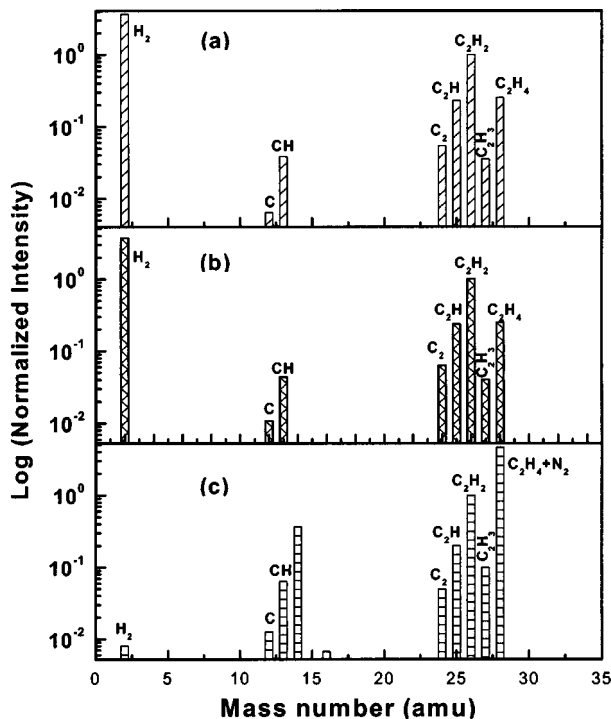


Fig. 9. Mass spectra measured during carbon nanotube growth in RTCVD reactor.

(a) C_2H_2/H_2 at RT; (b) C_2H_2/H_2 at 600 °C, and (c) C_2H_2/N_2 at 600 °C.

(28), O_2 (32), CO_2 (44)의 분압을 아세틸렌의 분압으로 일반화(normalized)하여 Fig. 9에 지수함수로 나타내었다.

성장에 참여하는 반응성분을 분석하기 위한 질량 분석 실험 전에 기판의 에칭공정에 대한 질량분석을 수행한 결과, 초기에는 공급된 수소에 의한 H와 H_2 가 관찰되었고 그 밖에 다른 종들은 관찰되지 않았다. 따라서, 나노튜브를 성장하기 위한 반응기 내부가 다른 불순물에 의해 오염됨없이 청정한 분위기 하에서 성장이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9(a)에서는 상온에서 수소 공급 중에 10 sccm의 아세틸렌을 공급하였을 때의 QMS분석 결과이다. 질량번호가 2인 H_2 의 분압이 가장 높았으며, 그 밖에 H와 C, CH, C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 와 같은 탄화수소계열의 종이 관찰되었다. Fig. 9(b)는 600 °C로 온도를 상승시켜 실제 반응 중에 생성되는 성분을 나타낸 것이다. Fig. 9(a)와 같은 탄화수소종이 관찰되었으나 각 성분의 분압 피크의 강도는 대체적으로 Fig. 9(a)의 값보다 컸다. 특히 Fig. 9(b)에서 C의 분압이 Fig. 9(a)보다 약간 증가함을 보여주고 있다. 이는 아세틸렌이 상온이나 성장온도에서 분해되는 정도가 거의 같음을 의미한다. Fig. 9(c)에서는 희석기체를 수소 대신 질소를 공급하였을 때 생성되는 성분을 나타내고 있다. Fig. 9(a)와 9(b)를 서로 비교 분석한 결과, 희석기체로 질소를 사용하더라도 QMS의 피크 위치와 크기에는 차이가 거의 관찰되지 않았다. 결국 Fig. 9에서 나타난 것처럼 상온과 성장온도인 600 °C에서 기체분석 결과 기체 성분간의 차이가 거의 없음을 의미하며, 이는 C_2H_2 가 탄소나노튜브 성장반응에 직접 참여함을 의미한다.

3.8. 탄소나노튜브 성장기구

탄소나노튜브를 생성하는 과정을 원자수준으로 설명해주는 성장기구는 현재 크게 2가지가 제안되어 있다. 첫 번째 성장메카니즘은 탄소원자(즉, C, C_2 , C_3 단위)가 성장하는 탄소나노튜브의 끝에 붙어있는 금속촉매에 용해되어 밑으로 이동하여 고상화가 되면서 나노튜브가 성장한

다는 팁 성장방법(tip growth mode)으로 촉매의 표면이 그래파이트로 피복되거나 성장에 적합한 조건이 아니면 끝이 단혀져서 성장이 멈춘다고 주장하고 있다[30, 31]. 이때 촉매입자는 탄소나노튜브의 끝으로 이동하면서 탄소나노튜브의 길이를 계속 증가시킨다고 보고하였다[32]. 또 다른 성장메카니즘은 증기상에서 굳어진 탄소성분이 촉매와 탄소나노튜브 사이로 직접 삽입되어 탄소나노튜브가 성장하면서 촉매 입자는 밑에 남아 있으면서 튜브의 길이를 증가시킨다고 주장하는 기부 성장방법(base growth mode)이다. 이들 모두다 탄소나노튜브의 직경은 촉매의 입자 크기에 따라 변하며 성장조건이 적합하지 않으면 육각형에서 오각형으로 변하면서 탄소나노튜브의 끝이 단해진다고 주장하고 있다.

본 실험에서 관찰한 기체분석 결과(Fig. 9)에서 알 수 있는 것처럼 상온과 성장온도인 600 °C에서 QMS 분석 결과는 별다른 차이가 없었다. 이는 C_2H_2 가 기상에서 반응에 의해 반응활성성분이 되어 탄소나노튜브 성장에 참여하는 것이 아니고 C_2H_2 분자 자체가 반응에 참여하는 것임을 말해주고 있다. 기체 실험결과만으로는 탄소원자가 탄소나노튜브 성장반응에 직접 참여한다는 주장은 잘 이해가 되지 않으나, C_2H_2 기체가 Ni 촉매 표면에 흡착된 후 탄소원자로 분해되고 이렇게 생성된 탄소원자가 탄소나노튜브 성장반응에 참여하는 것으로 생각된다.

아세틸렌이 금속 표면에 흡착되는 현상을 연구한 결과는 촉매반응에서 다양하게 연구되어 왔다. 특히 Ni 표면에 흡착이 일어나는 경우를 요약해보면 Fahmi 등은 Ni 표면 위에 아세틸렌이 μ -bridging 형태로 흡착한다고 보고하였다[33]. 그리고 Bradshaw 등은 Ni(111) 위에서의 아세틸렌과 에틸렌의 흡착을 연구하여 아세틸렌은 4개의 금속 원자와 μ -bridging mode로 결합하여 흡착되고 에틸렌은 2개의 금속 원자와 di- σ mode로 결합하여 흡착된다고 보고하였다[34]. 또한 이론계산으로도 아세틸렌이 Ni(111) 표면에서는 μ -bridging mode가 형성되면서 결합되는 반면, Ni(110) 표면 위에서는 di- σ mode로 결합하여 흡착된다고 보고하고 있다[10, 15]. 이처럼 금속 표면에 흡착되는 아세틸렌은 삼중결합으로 인하여 금속 촉매 표면의 방향성에 따라 흡착 mode가 달라지기는 하나 π -결합을 이루면서 화학흡착되는 것으로 보고되고 있다. 그러나 흡착된 C_2H_2 는 비교적 낮은 온도(약 150 °C)에서는 Ni 표면에서 C_4H_6 을 흡착된 상태로 생성하고, 다시 C_2H_2 기체와 반응하여 C_6H_6 을 생성하는 것으로 보고하고 있다[35]. 그러나 온도가 450 °C 이상으로 높아지면 고체 표면에 흡착된 C_2H_2 는 이러한 cyclotrimerization 반응이 일어나기보다는 C_2H_4 , C_3H_8 보다 쉽게 C-C 결합이 탄소원자로 깨지는 것으로 알려져 있다[36].

따라서 본 실험결과를 종합해 보면 화학흡착법을 이용해 C_2H_2 을 열분해하여 탄소나노튜브를 성장하는 반응기구는 다음과 같이 설명할 수 있다. 실험으로부터 Ni 촉매의 활성점 형성은 탄소나노튜브 생성에 결정적인 역할을 함을 알 수 있다. 일단 Ni 촉매에 활성점이 형성되면 먼저 C_2H_2 가 Ni 표면의 활성점에서 π -결합을 이루면서 화학흡착된 후 성장온도에서 탄소원자로 분해된다. 더 많은 탄소가 공급되면 흡착된 탄소는 Ni와 작용하여 C-Ni 공융합금(eutectic alloy)이 형성된다. C-Ni 공융합금이 형성되면 이 합금의 용점이 낮아 성장온도에서도 합금내에서의 탄소성분의 확산이 용이해진다[37]. 탄소공급이 더 증가하여 탄소원자의 농도가 포화상태에 도달되면 탄소원자의 확산이 촉진되어 서로 뭉쳐(aggregation)지면서 C_2 , C_3 , C_4 등의 단위가 되어 탄소나노튜브를 생성한다. 이때 탄소의 확산은 금속입자내의 구역크기(domain size)에 의해 제한을 받아서 나노튜브의 직경은 구역크기보다 작아야 한다. 탄소나노튜브가 더 성장함에 따라 금속구역(metal domain)의 일부가 위로 올라가 Fig. 10에서 관찰할 수 있는 바와 같이 금속캡(cap)이 된다. 금속캡은 튜브 끝에 생성되는 불포화 결합(dangling bond)을 포화시켜 튜브의 끝을 안정화시킨다[29, 31]. 이와 같은 과정을 통하여 금속 Ni 촉매는 탄소나노튜브 끝으로 이동되면서 반응을 촉진하여 튜브의 길이가 증가하는 것으로 생각된다.

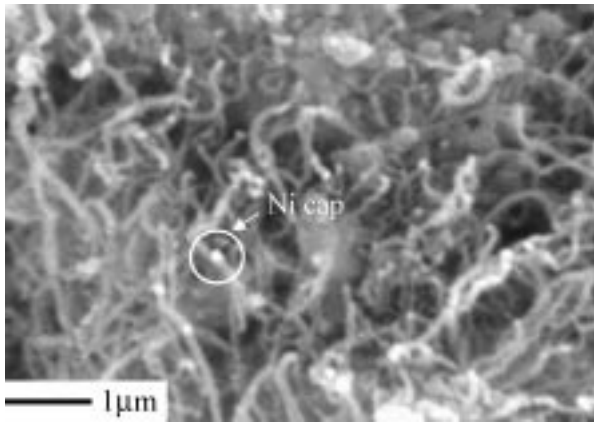


Fig. 10. A SEM photograph for Ni caps on the top end of carbon nanotubes.

4. 결 론

성장가능한 여러 기판을 탄소나노튜브의 기판으로 이용하여 성장한 결과를 나타내었다. 원료기체의 유량과 온도, 그리고 시간의 함수로 성장한 결과 Ni/Al₂O₃ 펠렛에서 다량의 탄소나노튜브를 관찰할 수 있었다. 성장은 RTCVD 반응기에서 원료기체를 아세틸렌과 수소를 사용하였고 성장한 나노튜브의 특성을 분석한 결과 비정질 탄소덩어리와 함께 단일벽 탄소나노튜브가 성장함을 확인 하였다. 희석기체를 수소 대신 질소로 성장한 탄소나노튜브에서도 수소를 공급하였을 때와 같은 특성이 관찰되었다. 또한 니켈의 함량에 대한 영향을 살펴보기 위하여 니켈과 알루미늄의 혼합비를 조절한 결과 니켈 함량이 30%에서부터 탄소나노튜브가 성장되기 시작하였으며, 그 이하의 함량에서는 나노튜브가 관찰되지 않았다. 이는 Ni 촉매입자가 탄소나노튜브의 성장에 영향을 미치는 것으로 나타나고 있는데 본 연구에서는 50%의 Ni이 함유된 기판 1이 소량의 탄소알갱이와 함께 나노튜브로 성장함을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 성장중 반응기내의 기체성분을 질량분석기로 분석한 결과 성장온도에서 특별한 반응성성분이 생성되는 것을 확인할 수 없었으며, 이를 기조로 탄소나노튜브의 성장기구를 제안하였다.

감 사

이 연구는 에너지관리공단 학술진흥사업(2000년)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Iijima: *Nature*, **354**, 56(1991).
2. Sauvajol, J. L., Anglaret, E., Rols, S., Journet, C., Goze, C., Bernier, P., Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., Coddens, G. and Dianoux, A. J.: *Synthetic Metals*, **103**(1-3), 2537(1999).
3. Hassani, A., Tokumoto, M., Kumazawa, Y., Kataura, H., Maniwa, Y., Suzuki, S. and Achiba, Y.: *Applied Physics Letters*, **73**(26), 3839 (1998).
4. Saito, Y., Hamaguchi, K., Hata, K., Tohji, K., Kasuya, A., Nishina, Y., Uchida, K., Tasaka, Y., Ikazaki, F. and Yumura, M.: *Ultramicroscopy*, **73**, 1(1998).
5. Che, G., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R. and Martin, C. R.: *Nature*, **393**(28), 346(1998).
6. Soh, H. T., Quate, C. F., Morpurgo, A. F. and Marcus, C. M., Kong,

- J. and Dai, H.: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(5), 627(1999).
7. Nützenadel, C., Züttel, A., Chartouni, D. and Schlappbach, L.: *Electrochemical and Solid-state letters*, **2**(1), 30(1999).
8. Han, W., Bando, Y., Kurashima, K. and Sato, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L755(1999).
9. Wong, E. W., Maynor, B. W., Burns, L. D. and Lieber, C. M.: *Chem. Mater.*, **8**, 2041(1996).
10. Iijima, S., Ajayan, P. M. and Ichihashi, T.: *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3100(1992).
11. Iijima, S.: *Mat. Sci. Eng.*, **B19**, 172(1993).
12. Thess, A., Lee, T., 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., Tomanek, D., Fisher, J. E. and Smalley, R. E.: *Science*, **273**, 483(1996).
13. Munoz, E., Maser, W. K., Benito, A. M., de la Fuente, G. F. and Martinez, M. T.: *Synthetic Metals*, **103**, 2490(1999).
14. Li, W., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y., Xu, L., Zhu, K. and Xie, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **70**(20), 2684(1997).
15. Yudasaka, M., Kikuchi, R., Matsui, T., Ohki, Y., Yoshimura, S. and Ota, E.: *Appl. Phys. Lett.*, **67**(17), 2477(1995).
16. Huang, Z. P., Wu, J. W., Ren, Z. F., Wang, J. H., Siegal, M. P. and Provencio, P. N.: *Appl. Phys. Lett.*, **73**(26) 3845(1998).
17. Ren, Z. F., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Xu, J. W., Wang, J. H., Calvet, L. E., Chen, J., Klemic, J. F. and Reed, M. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(8), 1086(1999).
18. Seo, Y. H., Nahm, K. S., Suh, E.-K., Lee, H. J. and Hwang, Y. G.: *J. Vac. Sci. Tech. A*, **15**(4), 2226(1997).
19. Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P. and Provencio, P. N.: *Science*, **282**, 1105(1998).
20. Lee, C. J., Kim, D. W., Lee, T. J., Choi, Y. C., Park, Y. S., Kim, W. S., Lee, Y. H., Choi, W. B., Lee, N. S., Kim, J. M., Choi, Y. G. and Yu, S. C.: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(12), 1721(1999).
21. Bandow, S. and Asaka, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3779(1998).
22. Pimenta, M. A., Marucci, A., Empedocles, S. A., Bawendi, M. G., Hanlon, E. B., Rao, A. M., Eklund, P. C., Smalley, R. E., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S.: *Phys. Rev.*, **B58**, R16016(1998).
23. Pócsik, I., Hundhausen, M., Koós, M. and Ley, L.: *J. Non-Crystalline Solids*, **227**, 1083(1998).
24. Rao, A. M., Eklund, P. C., Bandow, S., Thess, A. and Smalley, R. E.: *Science*, **275**, 187(1997).
25. Rao, A. M., Jorio, A., Pimenta, M. A., Dantas, M. S. S., Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S.: *Phys. Rev. Lett.*, **84**(8), 1820 (2000).
26. Cooper, C. A. and Young, R. J.: *J. Raman Spectrosc.*, **30**, 929(1999).
27. Lee, C. J., Kim, D. W., Lee, T. J., Choi, Y. C., Park, Y. S., Kim, W. S., Lee, Y. H., Choi, W. B., Lee, N. S., Kim, J. M., Choi, Y. G. and Yu, S. C.: *Appl. Phys. Lett.*, **75**(12), 1721(1999).
28. Hafner, J. H., Cheung, C. L. and Lieber, C. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(41), 9750(1999).
29. Cassell, A., Raymakers, J., Kong, J. and Dai, H.: *J. Phys. Chem.*, **103**, 6484(1999).
30. Laurent, C., Flahaut, E., Peigney, A. and Rousset, A.: *New J. Chem.*, 1229(1998).
31. Terrones, M., Hsu, W. K., Kroto, H. W. and Walton, D. R. M.: *Topics in Current Chemistry*, **199**, 189(1999).
32. Lee, Y. H., Kim, S. G. and Tomanek, D.: *Phys. Rev. Lett.*, **78**(12), 2393(1997).
33. Fahmi, A. and van Santen, R. A.: *Surface Science*, **371**, 53(1997).

34. Bao, S., Hofmann, P., Schindler, K.-M., Fritzsche, V., Bradshaw, A. M., Woodruff, D. P., Casado, C. and Asensio, M. C.: *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, L93(1994).
35. Abdelrehim, I. M., Thornburg, N. A., Sloan, J. T., Caldwell, T. E. and Land, D. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9509(1995).
36. Crescenzi, L. M. D., Marucci, M., Gunnella, R., Castrucci, P., Casaboni, M., Dufour, G. and Rochet, F.: *Surface Science*, **426**, 277(1999).
37. Weyher, J.: *Mater. Sci. Eng.*, **43**, 235(1978).