

## 수직배향 CNT의 성장에 미치는 질소의 영향

김태영<sup>\*,\*\*</sup> · 오규환<sup>\*\*</sup> · 정민재<sup>\*\*\*</sup> · 이승철<sup>\*</sup> · 이광렬<sup>\*\*</sup>

\*한국과학기술연구원 미래기술연구본부, 서울시 청량리 우체국 사서함 131, 130-650

\*\*서울대학교 재료공학부, 서울시 관악구 신림동 151-742

\*\*\*LG 전자기술원, 서울시 서초구 우면동 16번지, 137-724

(논문접수일 : 2002년 9월 27일)

### Nitrogen Effect on Vertically Aligned CNT Growth

Tae-Young Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Kyu-Hwan Oh<sup>\*\*</sup>, Minjae Jung<sup>\*\*\*</sup>, Seung-Cheol Lee<sup>\*</sup>, Kwang-Ryeol Lee<sup>\*\*</sup>

*\*Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology,  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-791, KOREA*

*\*\*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Shinrim-Dong, Seoul 151-744, KOREA*

*\*\*\*LG Electronics Institute of Technology, 16 Woomyeon-Dong, Seocho-Gu, Seoul 137-724, KOREA*

(Received September 27, 2002)

#### 요 약

전이금속을 촉매로 이용하여 화학기상증착법 (CVD)으로 탄소나노튜브 (CNT)를 성장시킬 때, 질소분위기가 성장을 증진시킨다는 사실은 잘 알려져 있다. 본 논문에서는 질소분위기에 의한 CNT 성장증진의 원인이 활성화 질소이며, 활성화 질소가 성장과정 중 CNT의 탄소와 결합 함으로써 성장증진효과가 일어남을 보여주었다. 이 결과는 질소의 결합이 튜브상의 흑연판을 만드는데 필요한 탄성변형에너지를 낮추어 주는 역할을 한다는  $CN_x$  박막의 이론적 계산결과와 일치한다. 따라서, 질소의 결합에 의한 CNT의 성장증진 효과는 튜브상의 흑연판 핵 생성과 CNT의 성장에 필요한 임계 에너지의 감소에 의한 것이다.

**주제어** : 화학기상증착법, 탄소나노튜브, 활성화질소, 탄성변형에너지

#### Abstract

It is well known that the growth of carbon nanotubes (CNTs) by chemical vapor deposition (CVD) using a transition metal catalyst is greatly enhanced in a nitrogen environment. We show here that the enhanced growth is closely related to the activated nitrogen and its incorporation into the CNT wall and cap during growth. This behavior is consistent with theoretical calculations of  $CN_x$  thin films, showing that nitrogen incorporation to the graphitic basal plane reduces the elastic strain energy for curving the graphitic layer. Enhanced CNT growth by nitrogen incorporation is thus due to a decrease in the activation energies required for nucleation and growth of the tubular graphitic layer.

**Key Words** : Chemical Vapor Deposition, Carbon Nano-tube, activated nitrogen, elastic strain energy

#### 1. 서 론

ligima에 의한 최초의 보고 이후 [1], 탄소나노튜브

브 (CNT)는 고유의 구조적인 특징과 이로 인한 열 전도도, 전기전도도, 강도 등의 특징으로 인해 지난 10년간 많은 연구가 진행되어 왔다. CNT의 합성방

법으로는 아크방전법 (arc discharge) [2], 레이저 증착법 (laser ablation) [3], 탄화수소의 열분해법 (pyrolysis of hydrocarbon) [4], 화학기상증착법(CVD) [5-7] 등의 방법이 보고되고 있다. 이중 금속입자를 반응촉매로 이용한 CVD법은 합성온도가 비교적 낮고 대량 생산에 용이하며, 촉매입자의 크기를 조절함으로써 CNT의 지름을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한, 합성조건에 따라 수직 배향된 CNT를 합성하기가 비교적 용이한데, 이는 CNT의 전계방출 효과를 이용한 평판 디스플레이에의 응용을 위해 매우 중요한 장점이라고 할 수 있다.

CVD 방법에 의한 CNT의 합성 시, 수직배향 CNT는 CNT의 합성속도가 매우 빠를 때 얻어지는데, 대부분의 경우 분위기 가스로 질소나 암모니아를 사용할 때 수직배향 CNT가 쉽게 합성된다. 이러한 결과들은 CNT의 성장에서 질소를 함유한 분위기 가스가 중요한 역할을 하고 있음을 의미하고 있다. CNT의 성장에 있어서 암모니아나 질소 분위기의 역할에 대한 대부분의 연구는 분위기 가스가 금속 촉매의 표면을 식각하는 효과나 탄소의 과도한 증착을 막아주는 희석가스 (dilution gas)의 역할 또는 금속촉매의 표면의 산화물을 환원시키는 환원제로서의 역할에 주목하고 있다 [5,8,9]. 한편, Ren 등은 CNT의 성장에 암모니아가 중요한 역할을 하고 있다는 실험적인 증거들을 제시하기도 하였다 [5].

본 논문에서는 수직 배향된 CNT의 성장에 미치는 분위기 가스의 역할을 규명하기 위해 다양한 분위기에서의 CNT 성장 거동을 조사하였다. 우리는 활성화된 질소의 존재가 CNT의 성장에 매우 중요한 역할을 하며, 이는 질소가 CNT의 성장에 직접 참여하여 CNT의 wall이나 cap에서 탄소와 결합함으로써 CNT의 성장에 필요한 활성화 에너지를 낮추어 주는 역할을 하고 있음을 보일 수 있었다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 대기압에서 아세틸렌을 열분해하여 CNT를 성장시켰다. 표면에  $1 \mu\text{m}$  두께의  $\text{SiO}_2$ 가 형성된 실리콘 (100) 웨이퍼를 기판으로 사용하여, 기판 표면에 니켈 촉매 입자를 형성시켰다. DC magnetron 스퍼터를 사용하여 기판표면에 Ni 박막

을 2 - 8 nm 두께로 증착하였으며, 이들을 작은 나노크기의 입자로 만들기 위하여 rapid thermal process (RTP) 장비를 사용하여  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 15분간 열처리하였다. 열처리 시 분위기가스로는 수소를 사용하였고 반응기내 압력은 1 torr를 유지하였다. 그림 1은 열처리된 시편의 SEM 표면사진으로서 니켈입자가

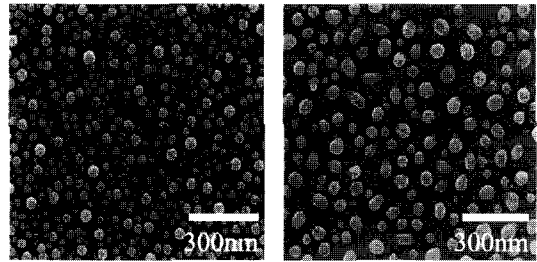


Fig. 1. SEM images of Ni particles on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates obtained by annealing of sputter-deposited Ni thin films of (a) 3.4 nm and (b) 6.8 nm in thickness.

15 - 90 nm의 크기로 균일하게 분포되어 있음을 보여준다. 입자의 크기는 니켈박막의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 한편, 니켈입자의 밀도는 박막의 두께가 3.4 nm 일 때  $4.5 \times 10^8 / \text{m}^2$ , 6.8 nm 일 경우  $1.3 \times 10^8 / \text{m}^2$  로 단조감소 하였다. 본 연구에서는 3.4 nm의 박막에서 얻어진 입자를 사용하였다.

그림 2는 본 실험에서 사용한 수평 반응기의 모식도이다. 반응기로는 지름 52 mm, 길이 800 mm의 석영관을 사용하였다. 반응기내부에 전기로를 사용하여 50 mm의 hot zone을 형성하여 CNT를 합성하였다. 반응가스는 MFC (mass flow controller)로 유량을 조절하여 반응기에 공급하였다. 반응가스는 반응기내에서 분해되어 잔량은 공기의 유입을 막기 위한 water base를 통하여 배출하였다. 기판은 홀더에 장착되어 loading system에 의하여 반응지역으로 이동시켰다. 기판을 반응지역으로 운반하기 전에 반응지역을 아르곤 분위기에서  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 고정하였다. 기판은 다양한 분위기가스 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{Ar}$ ,  $\text{NH}_3$ )에서 1시간 동안 전 처리하였다. 분위기 가스의 유량은 200 sccm (암모니아의 경우는 100 sccm)으로 유지하였으며, 전 처리가 끝난 후 분위기가스에 아세틸렌을 첨가하여 20분간 반응시켜 CNT를 합성하였다. 아세틸렌의 농도는 1.5 - 100 vol.%

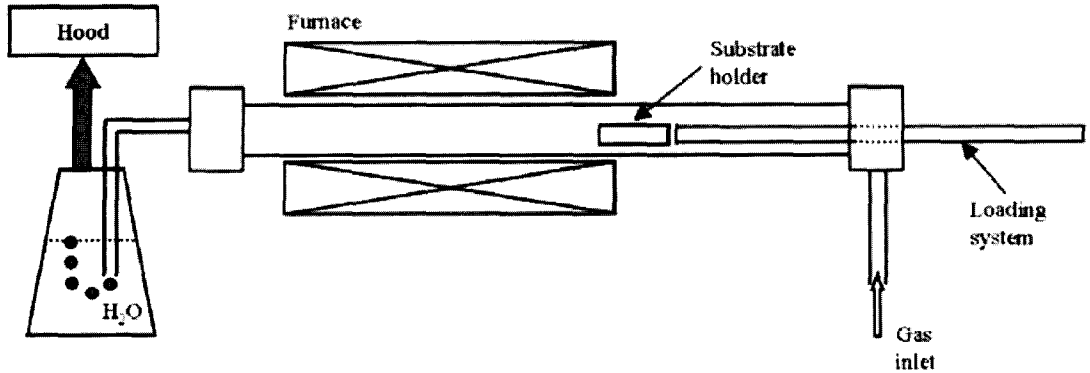


Fig. 2. Schematic of horizontal flow reactor for carbon nanotube growth.

로 변화시켰다. 합성공정이 끝난 후 아르곤 분위기에서 냉각하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3 (a)는 전형적인 수직배향 CNT의 단면 SEM 사진이다. 증착시 암모니아 분위기에서 아세틸렌의 분율이 16.7 vol.% 되도록 유지하며 20 분간 증착을 진행하였다. 전 처리는 암모니아 분위기에서 1시간 동안 진행하였다. 각 CNT의 지름은 SEM과 TEM으로 분석한 결과 23 - 79 nm 였으며, 이는 금속촉매의 지름과 잘 일치하였다. 그림 3 (b)는 같은 시편의 TEM 사진이다. 전형적인 대나무 구조를 보여주고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 합성한 CNT가 base growth model에 의한 성장을 하고 있음을 보여준다. 즉, 여러겹의 흑연 판이 금속 촉매 표면에서 증착된 뒤 분리되면서 튜브가 성장하며, 이 과정을 반복함으로써 대나무 구조의 CNT가

만들어진다 [10-12].

그림 3(a)에서 볼 수 있는 수직배향 CNT의 성장을 위해서는 두 가지 조건이 만족되어야 한다. 우선, CNT가 기판과 수직인 방향으로 자라는 것은 촉매입자의 밀도와 관계가 있다. 촉매 입자의 밀도가 증가하면 각 CNT 간의 간격이 좁아져서 서로에게 기대는 효과를 증진시켜 전체적인 성장방향을 기판과 수직으로 만들게 된다. 한편, CNT의 수직성장 거동은 CNT자체의 성장속도와도 관계가 있다. Jung 등은 CNT의 성장속도가 빠를 때는 수직배향성의 CNT가 성장하다가, 성장이 저하됨에 따라 꼬인 CNT가 합성됨을 보인 바 있다 [13]. 본 실험에서는 금속입자의 밀도가 모두 같은 시편을 사용하였으므로 각 시편에서 관찰되는 CNT의 성장형상(수직 배향성)은 CNT의 성장속도에 의해 결정되었다고 할 수 있다. 즉, 수직배향된 CNT는 CNT의 성장이 현저히 빠른 조건에서 합성된 것임을 보여준다.

암모니아를 분위기 가스로 사용한 경우에는 수직으로 잘 배향된 CNT가 형성되었지만, 암모니아와 같은 비율의 수소, 질소 혼합 가스를 분위기로 사용한 경우에는 기판에 비정질 탄소만이 관찰되었다. 그림 4와 같이 아세틸렌의 양을 2.4 vol.%로 줄인 경우에도 CNT는 전혀 성장하지 않았으며, 기판 표면에서 비정질 탄소 층만이 관찰되었다. 이는 암모니아가 질소나 수소와는 전혀 다른 성장 환경을 제공하고 있음을 명확히 보여주고 있는 결과이다. 그림 5는 각 분위기 가스에서 1시간 동안 전 처리한 기판을 Auger spectroscopy로 분석한 결과이다. 암모니아 분위기에서 전 처리한 시편에서는 수소와

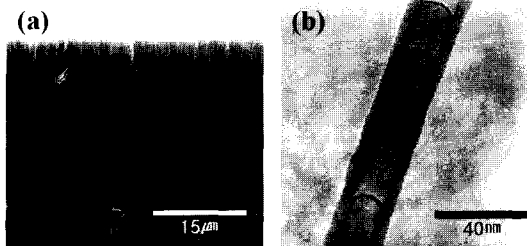


Fig. 3. SEM (a) and TEM (b) images of the CNTs deposited at 950 °C for 20 min in a 16.7 vol.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> environment after pretreatment at 950 °C for 1 hr in an NH<sub>3</sub> environment.

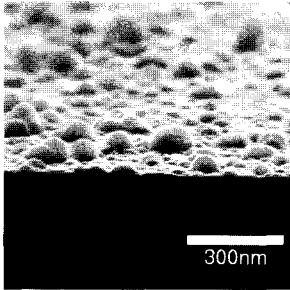


Fig. 4. SEM image of the amorphous carbon deposited at 950 °C for 20 min in a 2.4 vol.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> mixture gas [H<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)=0.75] environment after pretreatment at 950 °C for 1 hr in the same mixture gas environment.

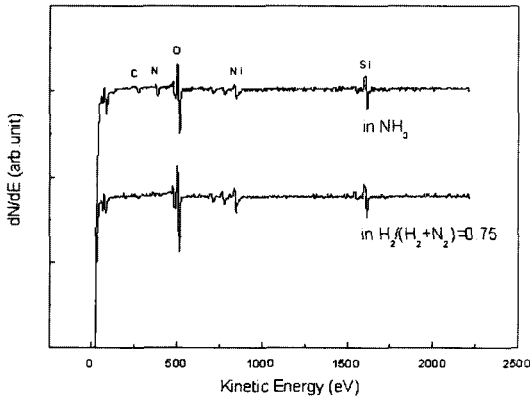


Fig. 5. Auger spectra of the samples after pretreatment at 950 °C for 1 hr in NH<sub>3</sub> environment and in the environment of mixed N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)=0.75].

질소의 혼합가스 분위기에서 전 처리한 시편과 달리 금속 촉매 표면에 질소가 결합되어 있는 것이 관찰되었다. Auger spectroscopy의 제한된 해상도로 인하여 시편 표면을 분석할 경우 SiO<sub>2</sub> 기판이 금속 촉매와 함께 분석되었다. 그러나 SiO<sub>2</sub> 만을 암모니아로 전처리 하여 분석한 결과 질소가 관찰되지 않았다. 결국 본 실험에서 관찰된 질소는 금속촉매 표면에서 검출된 것으로 확신할 수 있다. 이는 암모니아의 N-H 결합 에너지 (339 KJ/mol) 가 질소의 N-N 결합에너지 (945 KJ/mol)보다 매우 낮은 값을 가지고 있기 때문에 본 실험조건에서 열분해가 일어나고 이에 의해 생성된 활성화된 질소가 금속 촉매의 표면에 결합하기 때문으로 생각된다. 한편, 질소와 수

소의 혼합분위기에서는 시편의 표면에서 전혀 질소가 관찰되지 않았다. 질소 대신 Ar을 사용한 경우에도 탄소의 증착 거동과 전처리 후 시편의 표면 조성은 동일하게 나타났는데, 이는 질소의 높은 결합에너지로 인하여 본 실험조건에서는 질소가 불활성 기체와 같은 거동을 하고 있음을 보여준다. 이상의 실험 결과는 암모니아 분위기에서의 CNT 성장 증진 효과가 암모니아의 분해에 의해 발생한 활성화 질소와 밀접한 관계를 가지고 있음을 보여주고 있다.

Base growth model에 따르면 CNT 성장에 있어서 활성화 질소의 역할은 두 가지로 예상할 수 있다. 우선 암모니아의 분해에 의하여 생성된 활성화 질소가 금속촉매 표면에 결합함으로써 촉매 표면에서 흑연의 생성과 분리거동을 변화시킬 수 있다. 촉매 표면에서 탄소의 증착 거동 변화가 CNT 성장을 증진시키는 중요한 요인이라면 암모니아 분위기에서의 전처리가 CNT의 성장에 있어서 매우 중요한 공정이 될 것이다. 한편, 암모니아 분위기에서 성장된 CNT를 원자 단위의 electron energy-loss spectroscopy (ELLS)로 관찰한 결과 CNT의 wall과 cap에 질소가 함유되어 있음이 보고된 바 있다 [14]. 따라서, 활성화된 질소가 탄소와 결합하여 CNT의 구조 형성에 직접 참여함으로써 CNT의 성장거동을 증진시킬 가능성도 있다. 이 반응이 CNT 성장 증진의 주된 요인이라면, 성장시 존재하는 활성화 질소가 CNT의 성장증진에 매우 중요할 것이다.

본 연구에서는 위의 가능성들을 점검하기 위해 두 가지의 검증 실험을 진행하였다. 첫 번째 실험으로는 암모니아 분위기에서 시편을 4시간 동안 전처리 하여 촉매입자 표면에 질소가 함유되게 한 뒤, 탄소의 증착 시에는 반응기 내의 암모니아가스를 수소와 아세틸렌의 혼합가스 (아세틸렌 분율 16.7 vol.%)로 교환하였다. 이러한 조건에서는 CNT가 전혀 성장하지 않았으며, 그림 6 (a)에서 보는 바와 같이 비정질 탄소막과 매우 두꺼운 탄소 막대가 형성되었다. 이 결과는 암모니아 분위기에서의 전처리에 의한 촉매금속 표면의 질소 함유가 CNT 성장의 충분조건이 아님을 보여주고 있다. 두 번째 실험으로 전처리 과정 없이 혹은 수소 분위기에서 전처리 한 후, 암모니아와 아세틸렌의 혼합가스 (아세틸렌 분율 16.7 vol.%)를 반응기에 집어넣어 탄소를 증착시켰다.

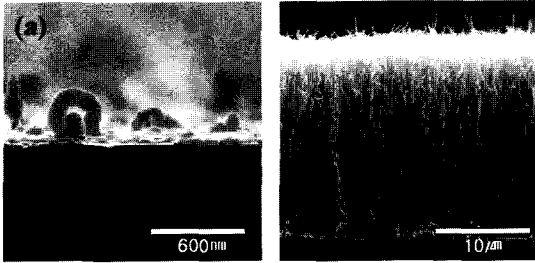


Fig. 6. (a) SEM image of amorphous carbon deposited for 20 min in a 16.7 vol.%  $C_2H_2 + H_2$  environment after pretreatment for 4 hrs in an  $NH_3$  environment. (b) SEM image of CNTs deposited for 20 min in a 16.7 vol.%  $C_2H_2 + NH_3$  environment without pretreatment.

그림 6(b)는 전처리 없이 합성하였을 경우 형성된 수직 배향 CNT를 보여주는 SEM 미세조직 사진이다. 한편, 수소 분위기에서 전처리를 한 경우에도 그림 6(b)와 동일한 증착거동을 보였다. 이는 CNT의 성장에 있어서 암모니아 분위기에서의 전처리가 CNT 성장의 필요조건도 아님을 보여주고 있다. 한편, 탄소의 증착 시 암모니아 가스를 분위기 가스로 사용하였을 경우에만 수직으로 배향된 CNT가 생성되었으며, 이는 전처리 시 분위기가스의 종류에 무관함을 보여주고 있다. 이 결과는 암모니아가스의 전처리 공정은 수직배향 CNT 형성에 아무 영향을 미치지 않으며 탄소의 증착 공정시 암모니아분위가 수직배향된 CNT의 생성에 중요한 역할을 한다는 것을 명확히 보여주고 있다.

그림 7은 암모니아 분위기에서 아세틸렌의 분율을 1.5 - 23.1 vol.% 로 바꾸어가며 증착시킨 시편의 SEM 미세조직 사진들이다. 전처리는 수소 분위기에서 1시간 동안 진행하였으며 증착 시 암모니아는 100 sccm 으로 고정하였다. 아세틸렌의 분율이 1.5 vol.% 일 경우 증착된 CNT는 수직으로 자라지 못하고 꼬인 형태를 가지고 있었으며 성장속도가 매우 낮은 것으로 관찰되었다 [그림 7(a)]. 이러한 꼬인 형태의 CNT의 증착은 공급되는 탄소의 양이 충분하지 못하여 성장속도가 느려져서 생긴 현상으로 생각된다. 아세틸렌 분율이 증가됨에 따라 그림 7(b)와 (c)에서 보는 바와 같이 수직으로 배향된 CNT가 성장하고 있었다. 성장한 CNT의 두께로부터 성장속도를 계산하면 아세틸렌 분율이 1.5 vol.% 일 경우

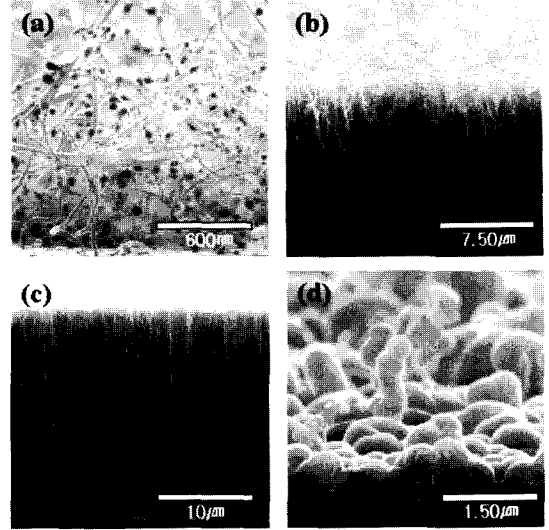


Fig. 7. SEM microstructures of the carbon deposited at 950 °C for 20 min after pretreatment for 1 hr in an  $H_2$  environment when using (a) a 1.5 vol.%  $C_2H_2 + NH_3$  environment, (b) a 5.0 vol.%  $C_2H_2 + NH_3$  environment, (c) a 16.7 vol.%  $C_2H_2 + NH_3$  environment, and (d) a 23.1 vol.%  $C_2H_2 + NH_3$  environment during deposition.

1.1 nm/s 에서 16.7 vol.% 에서는 9.6 nm/s 로 크게 증진됨을 알 수 있다. 이 결과는 수직배향 CNT는 성장속도가 큰 경우에 잘 발달한다는 것을 확인해주고 있다. 한편, 아세틸렌 분율이 20 vol.%를 넘어서면 탄소의 과잉 공급으로 인한 촉매의 불활성화가 진행되어 그림 7(d)와 같이 비정질 탄소가 증착되었다.

증착된 탄소의 표면 조성을 Auger spectroscopy와 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다. 표면 분석에 앞서 각 시편은 Ar ion beam을 이용하여 분석실내에서 표면의 오염물질을 제거하였다. 그림 8은 Auger spectroscopy로 측정된 질소 함량을 합성 시 사용한 아세틸렌의 분율에 대해 정리한 것이다. 아세틸렌의 함량이 8에서 16.7 vol.%로 증가함에 따라 분위기내의 암모니아 함량이 감소함에도 불구하고, CNT 내의 질소 함량은 오히려 1.0에서 2.5 at. % 로 증가하고 있다. 그러나, CNT가 증착되지 않는 20 vol.% 이상의 아세틸렌 분율에서는 질소의 함량이 CNT가 성장할 때의 경향에서 벗어나 감소하고 있다. 합성 분위기내의 암모니아 분

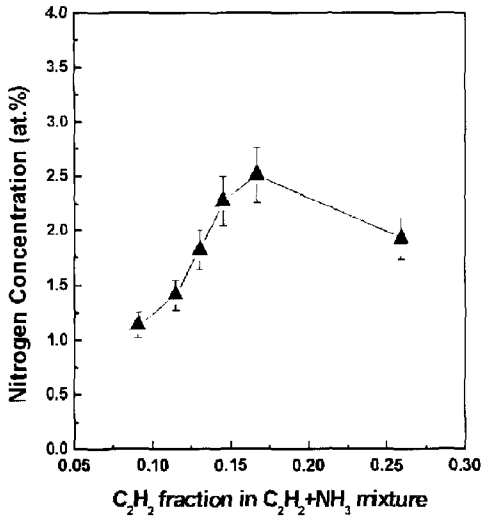


Fig. 8. Nitrogen concentration in the CNTs measured by Auger spectroscopy for various C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> concentrations in an NH<sub>3</sub> environment.

올과 활성화 질소의 농도가 비례한다고 가정하면, 이 결과는 분위기내의 활성화 질소 함량이 CNT내의 질소함유 거동을 제한하지 않는다는 것을 의미한다. 한편, CNT내의 질소함량은 CNT의 성장속도가 증가함에 따라 단조 증가하는 경향을 보이는데, 이는 CNT의 성장과 CNT내의 질소의 양이 밀접한 관계를 가지고 있음을 보여준다.

그림 9는 아세틸렌 분율이 16.7 vol.% 인 조건에서 합성된 CNT의 탄소와 질소의 XPS spectra를 보여준다. 285 eV의 C<sub>1s</sub> peak은 흑연상의 탄소 peak과 일치하는 것이다. N1s의 spectrum은 두 개의 peak을 가지고 있는데, 400.9 eV의 peak은 질소가 탄소원자와 sp<sup>2</sup> 혼성결합을 하고 있음을 보여주는 것으로 CNT 내의 질소가 흑연판을 이루는 탄소 원자들과 화학적으로 결합하고 있음을 의미한다. 또 다른 398.5 eV의 peak은 sp<sup>3</sup>가 많은 환경이나 흑연판의 결정 주위에 3 배위의 질소 원자들에 의한 것이다 [15-16]. 이상의 XPS 분석은 CNT에 함유된 질소 원자들이 CNT를 구성하는 흑연상의 탄소들과 화학적으로 결합되어 있음을 보여준다.

흑연 판의 탄소원자와 질소 원자가 결합함으로써 흑연상에서 일어나는 구조적인 변화에 대해서는 경질 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상에 대한 이론적 계산 이후 [17] 광범위하게 연구된 바 있다. Ab initio 계산에 의한 연구를

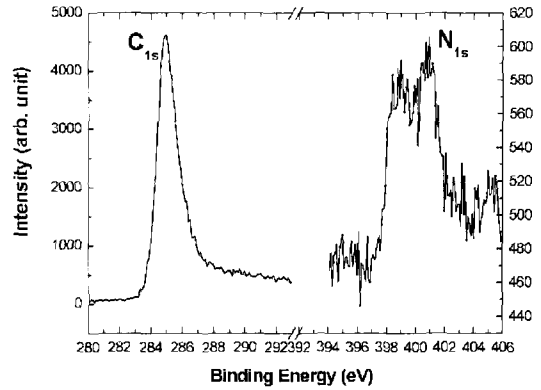


Fig. 9. X-ray photoelectron spectra of C and N of the CNTs deposited at 950 °C for 20 min in a 16.7 vol.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> environment after pretreatment in an H<sub>2</sub> environment.

통하여 CN 판상을 관상 (tubular form)으로 변형시키는 데 필요한 total energy가 순수한 흑연 판을 변형시키는데 필요한 에너지와 비교하여 훨씬 작다는 사실이 보고되었으며 [18], 또한 흑연 판에 질소가 결합됨에 따라 흑연상의 기본적인 구조인 육각판상 구조들 사이에 오각형의 판상 구조들이 생성되고, 그로 인하여 판상이 굽게 되는 현상이 있음이 보고되었다 [19]. 이러한 계산결과 들은 여러 실험의 결과와도 잘 일치하고 있다. ELLS를 통하여 CN<sub>x</sub> 박막내부에 형성된 fullerene 구조의 “nano-onion”을 분석한 결과 구형 내부에 외부보다 질소함유량이 많음이 관찰되었으며 [20], CN<sub>x</sub> 나노튜브를 EELS로 분석한 결과 CNT의 외벽보다 cap 부분에 더 많은 질소가 결합되어 있는 것이 확인되었다 [14]. 또한 수소와 질소 분위기하에서 대나무 구조의 CNT를 성장시킨 결과 질소분위기에서 성장시킨 CNT의 마디간 거리가 수소분위기에서 성장시킨 경우의 마디간 거리보다 짧게 나타나는 사실이 보고되었다 [21]. 이러한 결과들은 CNT 내에서 탄소와 결합하고 있는 질소에 의해 튜브 형태의 흑연판을 형성하는데 필요한 strain 에너지가 줄어든다는 것을 의미하고 있다. 이러한 strain 에너지의 감소는 곡률을 가진 금속 촉매 표면에서 흑연판의 핵생성과 튜브형태의 흑연판으로 이루어진 CNT의 성장을 증진 시키게 될 것이다 [22]. 결과적으로 암모니아 분위기에서의 CNT 성장 증진효과는 암모니아의 분해에 의하여 생성된 질소가

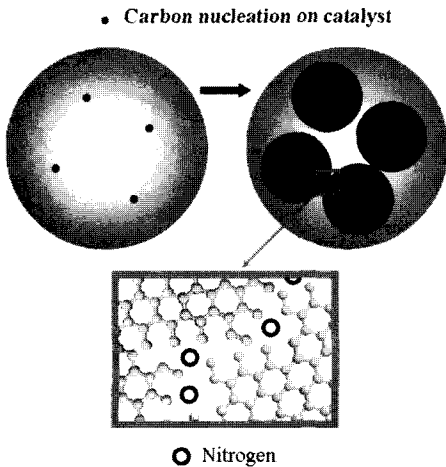


Fig. 10. The schematic of the nitrogen incorporation during nucleation.

CNT의 흑연판내에 화학적으로 결합함으로써 튜브 형태의 흑연판 형성을 증진시키기 때문이라고 할 수 있다.

그림 8에서 보는 바와 같이 아세틸렌의 분율이 증가함에 따라 CNT 내의 질소 함유량이 증가하는 현상은 촉매 표면에서의 흑연 핵 생성 kinetics의 관점에서 설명할 수 있다. 그림 10은 CNT 형성 초기에 촉매표면에서 일어나는 핵 생성시 질소의 역할을 도시한 것이다. 촉매의 표면에 방위가 불규칙한 흑연의 핵이 형성되어 성장하면, 성장한 흑연판 사이의 경계에서 탄소 원자의 mismatch가 생기게 되는데 이 위치에 질소가 함유되면 이들 흑연판이 결합되어 CNT의 cap 형성을 촉진하게 될 것이다. 합성시 아세틸렌의 분율이 증가하면 흑연의 핵 생성 구동력이 증가할 것이므로, 촉매 표면에 생성되는 흑연의 임계 핵 크기(critical nucleus)가 작아지고 핵 생성 밀도는 증가하게 된다. 이러한 상태에서 각 임계 핵이 성장할 경우 접합지점의 밀도가 증가되므로 이를 결합하기 위한 질소의 함유량도 증가하는 것으로 생각된다. 탄소공급량이 증가함에 따라 CNT 내의 질소함유량이 증가하는 것은 CNT를 구성하는 흑연판의 초기 생성 조건과 그에 따른 질소의 결합 경향의 차이에 의한 것이라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 열 화학기상 증착법에 의한 CNT 성장

이 CNT 내에 탄소와 결합한 질소가 함유됨에 따라 현저히 증가한다는 것을 보여 주었다. CNT내의 탄소와 결합한 질소는 튜브형태의 탄소판 변형에 필요한 strain energy를 감소시키며, 이에 따라 CNT의 성장을 촉진하는 것으로 판단된다. 열 CVD법에서는 분위기 가스로 사용되는 암모니아의 분해에 의해 활성화 질소가 발생하였으며, 이 질소가 CNT 내의 탄소와 결합하면서 CNT의 성장을 촉진하였다. 본 실험조건에서는 질소가스의 분해가 전혀 일어나지 않아서, 질소가스의 분위기에서는 CNT의 성장 증진 효과가 나타나지 않았다. 그러나, 플라즈마 CVD 등 질소가스의 분해가 일어날 수 있는 조건에서는 질소 분위기에서도 CNT 성장증진 효과가 나타날 것으로 판단된다. 한편, 암모니아 분위기에서의 전처리는 CNT의 성장에 아무런 영향을 미치지 않았다. 이 연구의 결과는 활성화 질소 분위기에서 성장된 CNT의 경우, 탄소와 결합한 질소가 함유되어 있으므로 CNT의 물성 평가에 이 점이 주의깊게 고려되어야 함을 의미하고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원 플라즈마 응용 표면기술 연구센터의 재정 지원과 서울대학교 재료공학부 BK 21 사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, Nature. **354**, 56 (1991).
- [2] Y. Saito, New Diamond Frontier Carbon Technol. **9**, 1 (1999).
- [3] A. Thess, R. Lee, and R. E. Smalley, Science **273**, 483 (1996).
- [4] H. M. Cheng, F. Li, H. Y. Pan, and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **72**, 3282 (1998).
- [5] Z. F. Ren, Z. P. Huang, and P. N. Provencio, Science **282**, 1105 (1998).
- [6] C. J. Lee, D. W. Kim, Y. H. Lee, and J. M. Kim, Chem. Phys. Lett. **312**, 461 (1999).
- [7] Z. W. Pan, S. S. Xie, W. Y. Zhou, and G. Wang,

- Chem. Phys. Lett. **299**, 97 (1999).
- [8] K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, and D. J. Kim, J. Euro. Cer. Soc. **21**, 2095 (2001).
- [9] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim, J. Appl. Phys. **91**, 3847 (2002).
- [10] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier, Phys. Rev. Lett. **87**, 275504 (2001).
- [11] C. J. Lee and J. Park, Appl. Phys. Lett. **77**, 3397 (2000).
- [12] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. **77**, 2767 (2000).
- [13] M. Jung, K. Y. Eun, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J.-K. Shin, and S.-T. Kim, Thin Solid Films **398-399**, 150 (2001).
- [14] W.-Q. Han, P. Kohler-Reidlich, T. Seeger, F. Ernst, M. Ruhle, N. Grobert, W.-K. Hsu, B.-H. Chang, Y.-Q. Zhu, H. W. Kroto, D. R. Walton, and M. Terrones, and H. Terrones, Appl. Phys. Lett. **77**, 1807 (2000).
- [15] S. Stafstrom, Appl. Phys. Lett. **77**, 3941 (2000).
- [16] G. Y. Zhang, X. C. Ma, D. Y. Zhong, and E. G. Wang, J. Appl. Phys. **91**, 9324 (2002).
- [17] A. Y. Liu and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **41**, 10727 (1990).
- [18] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Solid State Comm. **102**, 605 (1997).
- [19] H. Sjostrom, S. Stafstrom, M. Boman, and J.-E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336 (1995).
- [20] Z. Czigany, I. F. Brunell, J. Neidhardt, L. Hultman, and K. Suenaga, Appl. Phys. Lett. **79**, 2639 (2001).
- [21] X. Ma and E. G. Wang, Appl. Phys. Lett. **78**, 978 (2001).
- [22] V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, A. L. Chuvilin, E. d. Obraztsova, and J.-M. Nonard, Phys. Rev. B **64**, 235401 (2001).