

APS로 표면 처리한 Fe 나노 입자 촉매를 이용한 CNT의 직경제어

이선우^{1,a}

¹ 인하공업전문대학 전기정보과

Diameter Control of Carbon Nanotubes Using Surface Modified Fe Nano-Particle Catalysts with APS

Sunwoo Lee^{1,a}

¹ Department of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

(Received May 15, 2013; Accepted May 24, 2013)

Abstract: Diameter controlled carbon nanotubes (CNTs) were grown using surface modified iron nano-particle catalysts with aminopropyltriethoxysilane (APS). Iron nano-particles were synthesized by thermal decomposition of iron pentacarbonyl-oleic acid complex. Subsequently, APS modification was done using the iron nano-particles synthesized. Agglomeration of the iron nano-particles during the CNT growth process was effectively prevented by the surface modification of nano-particles with the APS. APS plays as a linker material between Fe nano-particles and SiO₂ substrate resulting in blocking the migration of nano-particles. APS also formed siliceous material covering the iron nano-particles that prevented the agglomeration of iron nano-particles at the early stages of the CNT growth. Therefore we could obtain the diameter controlled CNTs by blocking agglomeration of the iron nano-particles.

Keywords: Diameter control, Carbon nanotubes, APS, Fe nano-particles, Surface modification, Agglomeration blocking

1. 서론

탄소나노튜브는 1991년 NEC의 S. Iijima에 의해 발견된 이래 [1], 지난 20여 년간 전기, 전자, 재료, 화학, 기계 분야 등의 여러 분야에서 많은 관심을 받으며 연구가 진행되었다. 특히, 탄소나노튜브는 화학적, 기계적, 전기적인 특성이 매우 우수하여 FET와 배선 등의 반도체 분야 [2,3], FED와 같은 전자 분야 [4],

바이오 센서와 같은 화학 분야 [5], 복합재료와 같은 소재 분야에서 차세대 소자를 위한 최적의 재료로써 각광을 받아왔다 [6]. 응용 분야에 적합한 탄소나노튜브를 합성하는 방법 역시 동시에 발전을 거듭해 왔다 [7-9]. 복합재료의 성능 향상을 위한 충전재로서의 탄소나노튜브는 전기전도성과 비용 등의 측면에서 유리한 다중접 탄소나노튜브가 적합하지만, 전자 소자나 바이오 센서 등의 능동 소자로 사용하고자 하는 경우에는 단일접 탄소나노튜브가 적합하며 또한 동일한 특성의 소자를 제작하기 위해서는 직경이 일정한 탄소나노튜브가 적합하다. 이와 같이 응용분야에 따라서 다른 특성의 탄소나노튜브가 요구되고 있다. 탄소나노튜브의 전기적인 특성은 직경에 따라 달라지는 에너지 밴드갭에 의해 결정되기 때문에, 동일한 특성

a. Corresponding author; swlee@inhac.ac.kr

의 소자를 제작하기 위해서는 균일한 직경의 탄소나노튜브의 합성이 필수적이다 [10]. 탄소나노튜브의 직경은 촉매로 사용되는 금속 입자의 크기에 의해 결정되기 때문에, 금속 입자를 형성하는 금속 막의 두께를 조절하여 직경을 제어하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다 [11]. 금속 막은 탄소나노튜브를 성장하기 위해 필요한 600°C 이상의 고온의 환경에서 나노입자를 형성하여 촉매의 역할을 수행하는데, 형성되는 나노 입자의 크기가 각각 다르기 때문에 합성된 탄소나노튜브의 직경에도 산포가 발생하게 된다 [12]. 이러한 문제를 극복하기 위해 촉매 금속 막으로부터 나노 입자를 형성하는 방법 대신에 촉매의 나노 입자를 미리 형성하여 기판에 분산시켜 촉매로서 사용하고자 하는 시도가 이루어져 왔다 [13]. 그러나 미리 형성된 나노 입자 역시 고온의 환경에서 서로 뭉치는 현상이 발생하여 탄소나노튜브의 직경을 균일하게 제어하는데 어려움이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 나노 입자를 유기 보호막으로 코팅하여 나노 입자의 뭉침을 방지하고자 하는 노력이 시도되었으나, 탄소나노튜브의 성장을 위한 고온의 환경에서 유기 보호막이 손실되어 나노 입자의 뭉침 현상이 발생하여 직경이 균일하지 않은 탄소나노튜브가 성장한 결과를 얻기도 하였다 [13].

본 논문에서는 촉매 나노 입자의 표면을 APS로 처리함으로써 고온에서 APS가 나노 입자의 표면에 실리카 물질을 형성하여 탄소나노튜브의 성장을 위해 필요한 고온의 환경에서도 나노 입자의 뭉침 현상을 방지할 수 있는 방법에 대해 보고하고 메커니즘에 대해 고찰한다.

2. 실험 방법

약 3.5 nm의 직경을 가진 산화철 나노 입자를 iron pentacarbonyl-oleic acid의 열분해를 통해 합성하였다. 1.28 g의 oleic acid를 10 mL의 phenyl ether에 넣어 100°C로 가열한 후, 0.2 mL의 $Fe(CO)_5$ 를 첨가하여 가열하여 reflux 공정을 수행한다. Reflux 공정은 1시간 동안 진행된 후 실온으로 냉각되었다. 20 mL의 에탄올을 첨가하여 검은색 침전물을 얻었으며, 이 침전물은 10 ml의 chloroform에 분산되어 iron 나노 입자의 용액으로 만들어진다.

3 mL의 Fe 나노 입자 용액에 chloroform을 첨가하여 10 mL로 희석한 후, 0.2 mL의 APS를 첨가하여

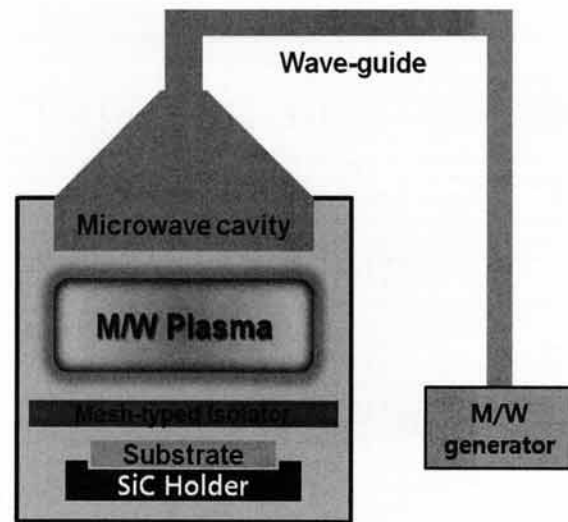


Fig. 1. Schematic of CNT synthesis system.

APS (aminopropyltriethoxysilane)로 표면이 처리된 Fe 나노 입자 용액 (APS-Fe)을 준비한다. 100 nm 두께의 산화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 세척한 후에 APS-Fe 나노 입자 용액에 12시간 동안 담가두어 나노 입자의 딥-코팅을 수행한다. 증착이 완료되면 충분한 양의 chloroform으로 세척한 후 건조한다.

탄소나노튜브는 원료가스로서 메탄가스와 캐리어가스로써 수소가스를 1:4의 비율로 사용하는 리모트 플라즈마 CVD 장치에서 600°C, 10 Torr의 조건에서 성장되었다. 그림 1에 탄소나노튜브의 성장에 사용된 리모트 플라즈마 CVD 장치의 개략도를 나타낸다. 플라즈마는 마이크로 웨이브 (2.45 GHz)에 의해 구형 방전영역을 형성한다. 메시 (mesh) 형태의 분리막이 기판 위에 설치되어 있기 때문에, 플라즈마의 형성 영역은 분리막에 의해 제한된다. 이 경우에 이온은 분리막에 의해 차단되기 때문에, 탄소 라디칼만이 탄소나노튜브의 성장에 기여하여 플라즈마에 기인한 이온 충격으로 인한 탄소나노튜브 구조의 손상은 무시할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 합성된 Fe 나노 입자의 투과전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 이미지와 Fe 나노 입자의 표면을 APS로 처리한 APS-Fe 나노 입자의 주사전자 현미경 (scanning electron microscopy,

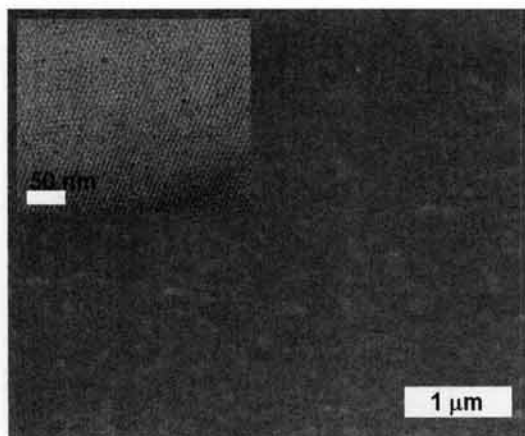


Fig. 2. TEM image of synthesized Fe nano-particles (inset) and SEM image of APS-Fe nano-particles.

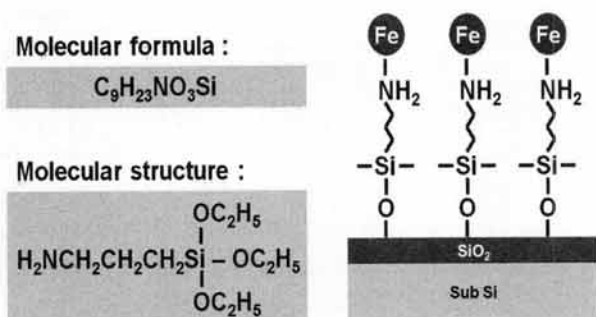


Fig. 3. Molecular formula, molecular structure and linker mechanism of APS.

SEM) 이미지를 나타낸다. 그림 2의 inset 이미지의 TEM 결과로부터 약 3.5 nm 크기의 직경을 가진 Fe 나노 입자가 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 나노 입자의 직경이 균일하기 때문에 자기-조립되어 균일하게 분산된 결과이다. 그림 2의 SEM 이미지로부터 APS-Fe 나노 입자가 기판 표면에 높은 표면 덮임율 (surface coverage)를 갖고 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. 본 논문에는 나타내지 않았지만, APS로 표면 처리하지 않은 Fe 나노 입자의 경우에는 코팅 후의 세척 공정 동안 상당한 양의 나노 입자가 기판으로부터 떨어져 나가서 낮은 표면 덮임율을 나타내었다.

APS는 그림 3과 같은 분자 구조를 하고 있으며, 중앙의 실리콘 원자를 중심으로 한 쪽은 SiO₂기판과 강한 공유결합을 형성하고, 다른 한 쪽은 Fe 나노 입자와 -NH₂그룹을 통해 결합을 형성한다 [14].

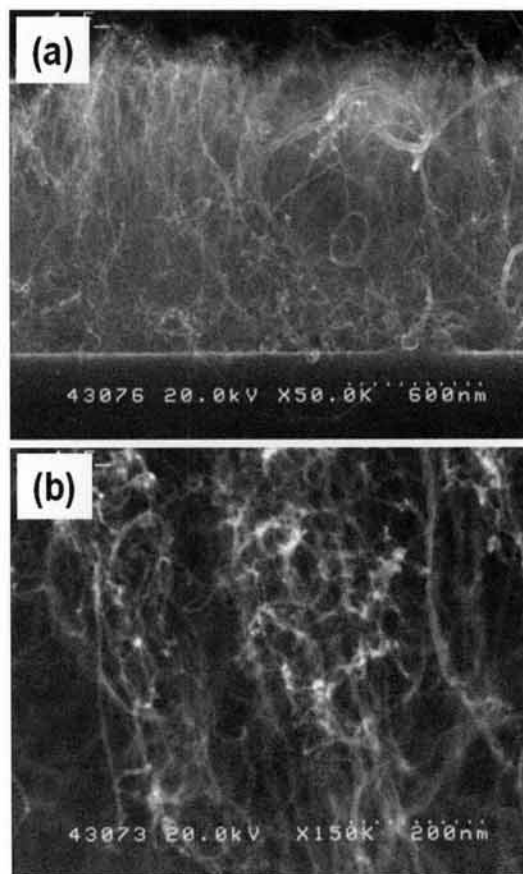


Fig. 4. SEM images of grown CNTs; (a) vertical view, and (b) magnified view of CNTs.

따라서 APS는 Fe 나노 입자와 SiO₂기판 사이에 결합을 형성하여 Linker 역할을 효과적으로 수행할 수 있기 때문에, Fe 나노 입자의 코팅 후에 수행되는 세척 공정 동안에 나노 입자가 기판으로부터 떨어져 나가는 것을 방지하여 표면 덮임율을 높일 수 있다고 생각할 수 있다.

그림 4는 APS-Fe 나노 입자를 촉매로 사용하여 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 이미지를 나타낸다. 그림 4(a)는 탄소나노튜브가 성장한 기판의 단면 이미지이며, 그림 4(b)는 고배율로 확대하여 얻은 이미지이다. 그림 4(a)로부터 APS-Fe 나노 입자 촉매로부터 성장한 탄소나노튜브의 밀도가 매우 높은 것을 알 수 있으며, 그림 4(b)로부터 탄소나노튜브의 직경이 Fe 나노 입자의 직경에 상당하는 5 nm 미만인 것을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 우리는 Fe 나노 입자의 APS 표면 처리를 통해 탄소나노튜브의 성장 시에 필요한

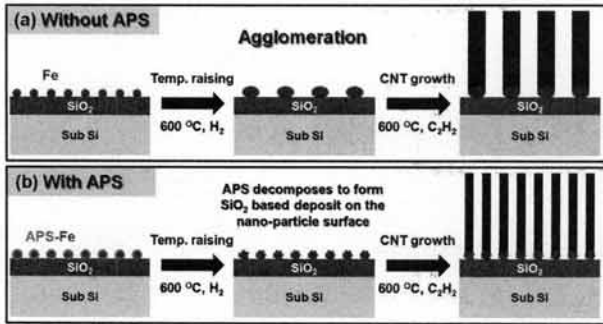


Fig. 5. Agglomeration blocking mechanism of Fe nano-particles by APS.

고온의 환경에서도 나노 입자의 뭉침 현상이 발생하지 않았다는 것을 알 수 있다. 뭉침 현상을 효과적으로 방지함으로써 나노 입자의 크기에 상당하는 직경의 탄소나노튜브를 성장할 수 있다는 것을 확인하였다. APS를 이용한 표면 처리에 의한 Fe 나노 입자의 뭉침 현상을 방지하는 메커니즘에 대해 고찰한다. 나노 크기의 촉매 입자는 탄소나노튜브의 합성을 위해 필요한 고온의 환경에서 서로 뭉침으로써 큰 나노 입자를 형성하여 결과적으로 성장하는 탄소나노튜브의 직경이 커지는 결과를 초래한다. 이러한 나노 입자의 뭉침 현상에 의해 탄소나노튜브의 직경이 커지는 현상을 그림 5(a)에 나타낸다. 그림 5(b)에는 APS를 이용하여 표면 처리한 Fe 나노 입자의 거동을 나타내었다. APS는 고온에서 분해되어 Fe 나노 입자의 표면에 실리케이트를 형성한다 [14]. 또한, Fe 나노 입자와 SiO₂기판 사이에 강한 공유결합을 형성하여 나노 입자의 확산 및 이동을 억제한다 [14]. 이와 같은 거동에 의해 Fe 나노 입자는 고온의 환경에서도 뭉치지 않고 초기 상태의 크기를 유지하는 것이 가능하다. 따라서 나노 입자 초기 상태의 크기에 상당하는 직경을 가지는 탄소나노튜브의 성장이 가능하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 APS를 이용하여 표면 처리한 Fe 나노 입자를 촉매로 사용하여 직경을 제어한 탄소나노튜브를 합성하였다. APS-Fe 나노 입자는 탄소나노튜브의 성장에 필요한 고온의 환경에서도 나노 입자 간의 뭉침 현상이 발생하지 않기 때문에, 나노 입자 초기의 크기에 상당하는 직경을 가진 탄소나노튜브를

성장시키는 것을 가능하게 한다. APS는 나노 입자와 기판 사이의 Linker 역할을 수행하기 때문에, 나노 입자의 코팅 공정 후에 진행되는 세척 공정 중에 나노 입자의 유실을 방지하여 나노 입자의 밀도를 높이는 것을 가능하게 한다. 또한, APS는 탄소나노튜브의 성장을 위해 필요한 고온의 환경에서 열분해하여 Fe 나노 입자의 표면에 실리케이트를 형성하여 뭉침 현상을 방지하는 역할을 한다. 이상의 APS의 역할로부터 우리는 고온의 환경에서도 서로 뭉치지 않고 초기 상태의 크기를 유지하는 Fe 나노 입자로부터 고밀도의 직경이 제어된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [2] S. J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*, 393, 49 (1998).
- [3] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2491 (2003).
- [4] T. W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, (CRC Press, Boca Raton, 1997).
- [5] J. J. Davis, K. S. Coleman, B. R. Azamian, C. B. Bagshaw, and M.L.H. Green, *Chem. Eur. J.*, 9, 3732 (2003).
- [6] S.A.C. Carabineiro, M.F.R. Pereira, J. N. Pereira, C. Caparros, V. Sencadas, and S. Lanceros-Mendez, *Nanoscale Research Letters*, 6, 1 (2011).
- [7] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49 (1995).
- [8] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science*, 282, 1105 (1998).
- [9] S. H. Jeong, J. H. Ko, J. B. Park, and W. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15982 (2004).
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press, San Diego, 1996).
- [11] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 471 (1996).
- [12] V. F. Pentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, *Science*, 291, 2115 (2001).
- [13] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, and M. Yumura, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 79 (2000).
- [14] M. Mizuno, Y. Sasaki, A.C.C. Yu, and M. Inoue, *Langmuir*, 20, 11305 (2004).