



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

工學碩士 學位論文

수소 기상 증착법을 이용한
탄소 마이크로구의 합성에 관한 연구

Study on the synthesis and properties
of carbon microspheres using by HVPE methods

指導教授 安亨洙



2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

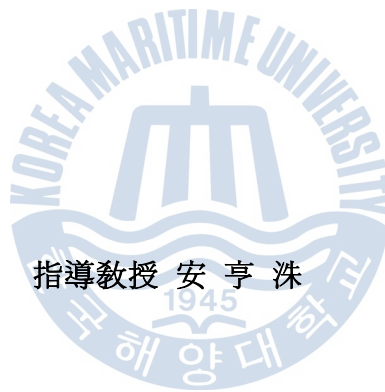
應用科學科 半導體物理專攻

朴敏雅

理學碩士 學位論文

수소 기상 증착법을 이용한
탄소 마이크로구의 합성에 관한 연구

Study on the synthesis and properties
of carbon microspheres using by HVPE methods



指導教授 安亨洙

2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

朴敏雅

본 논문을 박민아의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 이 삼 녕 (인)

위원 장 지 호 (인)

위원 안 형 수 (인)



2015년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	v
1. 서 론	
1.1 Carbon sphere란?	1
1.2 Carbon sphere의 형성 메커니즘	5
1.3 Carbon sphere의 종래의 합성 방법	10
1.4 Carbon sphere의 응용분야	18
2. 실험 방법	
2.1 HVPE 성장방법	21
2.2 실험과정	23
2.3 Carbon sphere의 합성 방법 제안	25
3. 실험 결과	
3.1 FESEM/EDS	31
3.2 CL	37
3.3 TEM	41
3.4 XPS	46
4. 결론	51
5. Further Works	53
참고 문헌	56

List of Tables

Table 1 탄소 구의 EDS 분석 결과	36
Table 2 탄소 구의 XPS 구성 성분	49
Table 3 탄소 구 내부의 XPS 구성 성분	50



List of Figures

Fig. 1 코어-셸 입자의 기본적인 구조	4
Fig. 2 목걸이 형태의 탄소 구의 TEM 이미지	4
Fig. 3 탄소 구의 성장 메커니즘	6
Fig. 4 유기금속 혼합물을 사용한 탄소 구 합성 메커니즘	9
Fig. 5 아크 방전 장치 구조도	10
Fig. 6 소시지 모양의 탄소 구조 TEM	16
Fig. 7 HVPE 장치 개략도	22
Fig. 8 HVPE 반응기의 각 가열 영역의 온도	24
Fig. 9 경계 층 단면과 반응 과정 도식화	26
Fig. 10 기상법의 박막 형성 방법	27
Fig. 11 탄소 구의 합성 메커니즘	28
Fig. 12 시편에 전자 빔이 입사할 경우 발생하는 신호들	32
Fig. 13 EDS의 화학적 분석(비탄성 산란)	33
Fig. 14 탄소 구의 SEM 사진	35
Fig. 15 탄소 구의 EDS 분석	36
Fig. 16 CL의 반응 원리	38
Fig. 17 탄소 구의 CL 이미지	39
Fig. 18 과장 영역에 따른 탄소 구의 발광 이미지	40
Fig. 19 탄소 구의 CL 스펙트럼	40
Fig. 20 주사 전자 현미경의 내부 구조	42
Fig. 21 결정 정도에 따른 TEM 회절패턴	43
Fig. 22 FIB를 이용한 탄소 구 시편의 TEM사진	45
Fig. 23 탄소 구의 HRTEM 사진과 전자 회절 도형	45
Fig. 24 XPS의 원리	47
Fig. 25 탄소 구의 XPS 스펙트럼	48
Fig. 26 탄소 구 내부의 XPS 스펙트럼	49
Fig. 27 배양 관의 평면도와 부분 단면도	54
Fig. 28 탄소 구 합성 장치 개략도	54

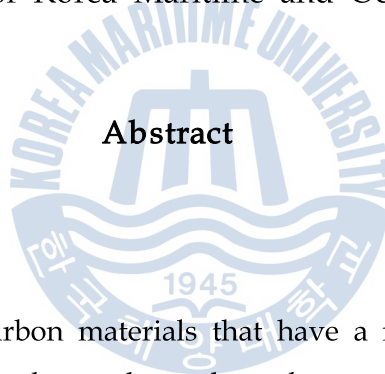
<영문(국문)초록>

Study on the synthesis and properties of Carbon Microspheres using by HVPE methods

Park, Min Ah

Department of Semiconductors Physics

Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

Carbon spheres are carbon materials that have a near spherical and a spherical shape. Many carbon spheres have been extensively used such as batteries, fuel cells, capacitors. Because these materials have a lot of advantages : high surface area, high thermal stability, low density. During last few decades, carbon microspheres have been synthesized in a various of methods and studies on their applications have been reviewed.

In this study, we suggested the mixed-source HVPE(Hybride Vapor Phase Epitaxy) method that can synthesize carbon spheres. HVPE reactor consists of two furnaces. The temperature of the first furnace was 850 °C for 1.5h where Ga, Al source on graphite crucible. Source

vapors were carried to the second furnace by nitrogen carrier gas. The temperature of the second furnace was kept at about 1095°C for 3h and sapphire substrate was placed on this reactor. In this reaction, NH₃, HCl had been used to make carbon spheres.

Carbon sphere was synthesized during the process of LED structure. The carbon materials from graphite boat vaporized outside the source zone, carbon chlorides were carried with N₂ gas to the growth zone. There are many obstacles to grow epi-layer on sapphire in growth zone. This suggests that there seems like holes on epi-layer. This space could act as template providing the nucleation site for carbon sphere formation.

The SEM image of carbon microspheres indicated that they have a smooth surface with a diameter of 100~350um. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) showed many ingredients involved in carbon sphere. And CL measurement was found near at 550nm in the visible range.

We found that mixed-source HVPE method was one of promising growth methods for carbon spheres.

KEY WORDS : Carbon sphere, 수소기상증착법, 탄소합성법

제 1 장 서 론

1.1. Carbon sphere란?

탄소 물질은 다이아몬드, 흑연의 기본 원소 형태부터 유기물, 화석연료, 고분자 화합물 등까지 폭넓게 활용될 수 있는 물질이다. 약 2천만 종류의 화합물을 생성할 수 있는 원인으로서는 탄소의 원자가수와 관계가 있다. 탄소는 8개의 전자가 들어갈 수 있는 L껍질에 4개의 전자를 배치시키게 되지만 최외각 전자에 대해 안정화를 구축하기 위해서는 4개의 원자가 더 필요하게 된다. 이와 같은 구조적 특성으로 인해 여러 원소들이 결합할 수 있게 되면서 많은 종류의 물질을 합성할 수 있다.

탄소 물질은 탄소 튜브(Carbon tube)[1], 탄소 섬유(Carbon fiber)[2], 탄소 양파(Carbon Onions)[3-8], 탄소 구(Carbon sphere)[9-13], 탄소 뿔(Carbon horn)[14] 등으로 분류해볼 수 있는데, 이 중에서 탄소 튜브 분야에 대해 광범위하게 연구가 진행되면서 탄소 물질에 대한 깊이 있는 분석이 가능해졌다. 여전히 다른 종류의 탄소 물질에 대한 연구가 진행되고 있는 상황이지만 최근에는 탄소 구(Carbon Sphere) 물질에 대한 연구에 초점이 맞춰지고 있다.

1985년대에 탄소 60개가 모여 구 모양으로 배치를 시킨 풀러렌(Fullerene)[15]의 발견은 새로운 탄소 물질에 대한 구조와 형태에 있어서 관심을 집중시켰다. 또다른 대표적인 탄소 합성 물질로는 탄소 나노 튜브(Carbon nanotubes, CNT), 그래핀(Graphene)물질이 존재한다. 이 물질들은 구성 원소는 같지만 구조적 형태가 달라 서로 다른 특징을 가진다. 풀러렌은 탄소를 60개를 모아 공처럼 만드는 구조라면 그래핀은 2차원상에서 탄소원자들이 벌집모양을 이루면서 판의 형태를 가지고 튜브는 판 형태를 튜브형태로 말아주는 형태를 지닌다. 지난 30여년동안 다양한 형태를 지니는 탄소 물질들이 합성되었고 여러 조건 변수에 대한 탄소 물질의

성질에 대한 연구가 지속되어왔다.

탄소 구(Carbon Sphere)는 구형 모양에 거의 유사하거나 구형 모양을 지니고 있는 탄소 물질을 뜻한다. 구형 모양은 핵 생성과 성장 과정에서 최소의 에너지를 이용해 결정된다. 구는 크기나 형태면에서 다양성을 가지게 된다. 그 크기와 모양에 따라서 탄소 공(Carbon Ball), 탄소 구(Carbon Sphere), 탄소 비즈(Carbon beads), 탄소 블랙(Carbon Black), 양파(Onion), 메조포러스 마이크로 구슬(Mesoporous Microbeads) 등으로 나눌 수 있다. 이러한 다양한 형태의 탄소 구들의 성질을 이용하여 프린트 잉크, 배터리 분야에서 사용되고 있다.

탄소 구 물질은 같은 중심 부분이 존재하는 탄소 층들로 이루어져 있다. 이는 반데르발스 힘(Van der Waals Force)에 의해 서로 잡아당기고 있고, 이 인력에 의해서 구의 형태를 만들게 된다. 만약 탄소 구 물질이 1 μ m보다 작은 크기를 가지고 있다면 흡착하는 성질을 가지게 되어 다른 구 물질이 붙는 necklace 형태를 보이게 된다. 이 형태는 분리된 것처럼 보이지만 사슬고리가 연결되어있는 모양을 띈다.

구형 물질의 합성에서 가장 중요한 요인은 분산된 상 자체가 균일한 크기가 되어야 한다는 점과 지름에 있어서 균일성을 띄어야 한다는 점, 외부 화학적 성질이 거의 유사해야 한다는 점이다. 구형 합성의 예로는 탄소 물질 뿐만 아니라 실리카 물질도 존재하기 때문에 이 합성법과 이론에 대한 연구는 계속 진행되고 있다.

탄소 구의 제작과 관련된 연구가 또한 진행되어오고 있으며 구성 면에서나 표면의 기능성에 있어서 다양한 종류의 구들이 제작된다. 이 물질은 원료 물질로부터 이름이 정해진다. 예를 들면, 아세틸렌 블랙은 아세틸렌으로부터 제조되는 물질인 것이다. 이 물질은 페인트, 코팅, 고무 제품과 같은 여러 분야에서 사용이 된다. 응용 범위가 넓어짐에 따라 탄소 구의 산업적, 상업적 분야의 발전이 향상되게 되었다.

탄소 구의 분류 방법으로는 크게 4가지로 나누어 볼 수 있다.

첫 번째로는 생성된 탄소 구의 지름의 길이에 의해 분류하는 방법이다. 탄소 구는 나노미터에서 마이크로미터까지의 단위를 포함하는 물질로서 20nm 이하의 크기를 가지는 구, 50~1000nm의 길이를 가지는 구, 1000nm 이상의 구로 분류해 볼 수 있다.

두 번째로는 구의 합성 방법에 의해서 분류하는 방법이 있는데 이는 아크 방전, 화학적 기상 증착법, 오토 클라이브 방법, 레이저 증착법 등이 있다. 이는 [1.3]절에서 살펴보도록 할 것이다.

세 번째로는 탄소 구 자체가 비어있는 hollow 구조와 탄소 구 안까지 꽉 차있는 코어-셸 구조로 나누어 볼 수 있다. 여기서 hollow 구조는 코어-셸 구조에서 코어 물질이 제거되고 셸에 사용된 물질만으로 이루어진 것을 뜻한다. 코어-셸 구조는 중심에 존재하는 코어물질을 셸을 형성하는 물질이 둘러싼 구조로 이루어져 있는데 (Fig. 1)에서 보는 것과는 같이 코어로 사용된 물질만을 부분적으로나 완전하게 제거할 수 있다. 오른쪽 편과 같이 코어 물질이 제거되어있고 셸 부분만으로 이루어진 hollow 형태를 만들 수 있다. Hollow 형태의 구를 제작하는 방법은 nozzle-reactor법, sacrificial core법 등이 있다. Nozzle-reactor 법은 무정형 형태의 구를 만드는 방법으로서 1050도 ~ 1500도의 고온에서 용융된 유리를 발포제와 함께 불어서 만들거나, 젤 화에 의해 형성된 작은 방울이나 분말을 고온의 반응로에 통과시켜서 빈 구멍을 만드는 방법이다. 보통 40 μ m 정도의 크기를 가지기 때문에 작은 크기의 hollow 형태를 만드는 것은 힘든 방법이다. Sacrificial core법은 코어 물질 자체를 구형 모양의 고분자를 사용해서 코팅을 해서 핵을 녹이거나 열분해 시키는 방법이기 때문에 쉽게 제조할 수 있다는 장점을 가진다.

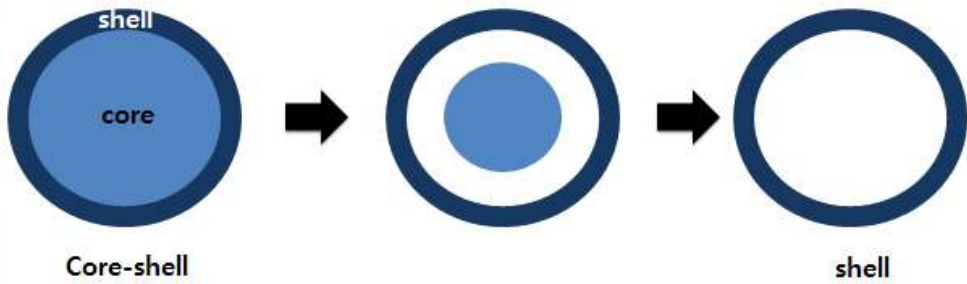


Fig.1 코어-셸 입자의 기본적인 구조

네 번째로는 부착 특성에 따라 탄소 구를 분류할 수 있다. 보통 작은 크기의 탄소 구는 구끼리 서로 흡착되어 목걸이와 같은 형태를 이루게 된다.(Fig.2) 이 구들은 화학적으로 서로 연결되어있다. 크기가 조금 더 큰 구 같은 경우에는 반데르발스 분당을 통해 다른 구들과 상호관계를 할 수 있는 별개의 탄소 구조를 가지게 된다.



Fig.2 목걸이 형태의 탄소 구의 TEM 이미지[16]

1.2. Carbon Sphere의 합성 메커니즘

탄소 구의 합성 메커니즘은 반응 조건 변수인 탄소 소스와 촉매와 관련이 있다. 촉매의 유무에 따라 메커니즘을 나누어 볼 수 있다.

연료가 불 연소 하는 경우에 발생하는 그을음입자는 구형모양을 가지게 되는데 이는 탄소 소스가 C와 H 라디칼(화학변화가 일어날 때 분해되지 않고 다른 분자로 이동하는 원자의 무리)로 전환되면서 구형 모양으로 합성되기 때문이다. 이와 같이 탄소 블랙과 그을음과 같은 탄소 구의 형성에는 다음과 같은 메커니즘 과정을 거친다. 1) 탄소 블랙의 전구체 형성, 2) 탄소 블랙 입자 형성, 3) 입자로서 핵의 응집화, 4) 표면 성장, 5) 후산화 공정이다.

촉매를 가지지 않을 때의 탄소 구의 성장 메커니즘은 Lahaye et. al[17-18]에 의해 연구되었다. 열분해를 이용해 합성되는 과정으로 (a) 폴리아세틸렌(PAHS), (b) 다방향족 탄화수소, (c) 초기 탄화수소분자의 탈수소화반응으로부터의 탄소 수증기를 형성해서 합성되는 방법이 있다. 여기서 PAHS는 탄소 핵이 되기 위한 전구체로서 제안되었다. PAHs는 탈수소화과정동안 성장하게 되고 탄소 구가 합성되게 된다.

Kroto와 MacKay[19]는 구의 크기를 크게 하는 방법으로 나선형 shell 성장에 의해서 생성된 오각형 고리구조를 제안하였다.(Fig.3)의 메커니즘은 풀러린의 형성을 설명하기 위한 것이었다.

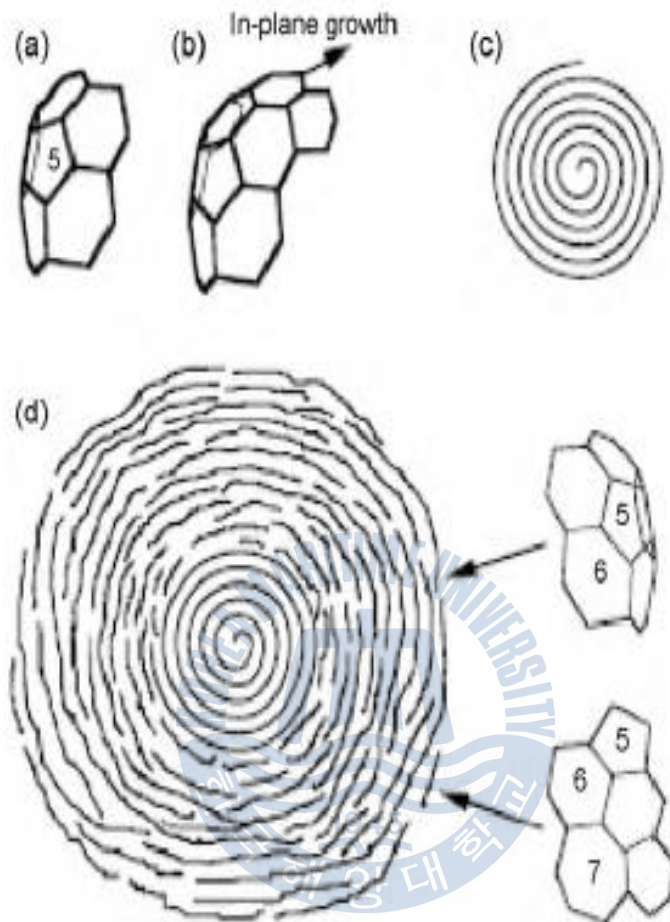


Fig.3 탄소 구의 성장 메커니즘

(a) 오각 고리의 핵 생성

(b) 풀러린과 유사한 20면체 shell

(c) 나선형 shell 성장

(d) 큰 사이즈의 탄소 구를 만들기 위한 성장 과정[16]

탄소 구의 크기가 작을 때에는 구의 표면이 깨지지 않은 작은 탄소 층으로 덮여있다. 그러나 합성된 대부분의 탄소 구는 10nm 이상의 반지름을 가지고 있는 깨진 형태의 탄소 층(플레이크)으로 이루어진 표면을 가지고 있다. 표면 부분의 가장자리에 dangling bond가 포함되어 있다. 이 플레이크들을 통해 단층된 shell 구조가 아님을 알 수 있고 구형 형태를 맞추기 위해서 플레이크의 구조와 곡률이 조절 되어야 한다. 곡률을 이루기 위해서 오각 고리와 육각 고리가 필요하게 된다.[20]

촉매를 가질 때의 탄소 구의 성장 메커니즘은 Levesque et al.[21]이 아세틸렌가스의 CVD(Chemical Vapor Deposition)에 대해 설명하였다. 아세틸렌은 니켈 촉매에 의해서 탄소 원자와 수소 원자로 분해된다. 이것은 탄소 구의 곡률을 만들기 위해 육각 고리와 오각 고리의 조합에 의해 구부러져 있는 2D 플레이크를 만들어낸다. 플레이크들의 중첩과 집합이 3D 탄소 구를 만들게 된다.

구의 성장은 탄소 구에 탄소 층들을 추가하는 것뿐만 아니라 가스 상태에서 탄소 구에 탄소가 증착되는 것도 포함된다. 이 성장은 탄소 소스와 반응기 온도, 압력, 가스 flow rate와 시간 등에 의해서 영향을 받는다. 탄소 구를 만드는데 보통 높은 온도가 필요한데, 이 높은 온도에서 중성자와 전자, 라디칼과 같은 조각들로 분해된다. 이것은 플레이크를 만드는 조각과 같은 역할을 한다.

금속 입자는 탄소 구 합성을 위해 템플릿과 촉매로서 작용을 한다. 금속 입자가 코어-셸 구조에서 중심 부분에 존재하고 금속 입자가 제거되면서 hollow 구를 합성할 수 있는 템플릿 역할을 하고 중합 반응을 돕는 게 아니라 탄소 소스를 분해를 돕는 촉매로서의 역할을 한다.

Hollow 구와 코어-셸 탄소 구는 둘 다 비슷한 메커니즘으로 볼 수 있는데 이는 hollow 구조는 탄소 구로부터 core를 추출해낸 것이라고 가정했기 때문이다. 탄소 구를 형성하기 위해서 금속 입자가 템플릿이나 촉매로서 작용을 한다고 설명했듯이 초기 탄소는 금속 입자에 달라붙게 된다. 이 탄소가 금속 입자에 달라붙게 되고 최종적으로는 탄소 층들의 성장이

최종 구조로 이끌게 된다. 그러므로 처음의 탄소 흡착은 가스 상태의 조각으로부터 시작된다. 이 탄소는 메탈에 용해되거나 탄소가 C-C결합을 형성하기 위해서 금속 표면으로 확산하게 된다. 일단 이 층이 메탈에 형성이 되기 시작하면 더 이상 탄소 흡착이 되지 않고 이 메커니즘은 탄소 구의 비 촉매성장과 유사하게 된다.

Qiu et al.[22-23]은 니켈을 촉매로 사용하고 석탄을 전극으로 사용하는 아크 방전 방식으로 탄소 구를 합성을 했다. 아크 방전 과정에서 많은 전자들이 만들어지게 되고 결정의 표면으로 가게 되면서 결정의 유동성이 향상된다. 이 과정에서 니켈 입자는 가스 상태에서 더 큰 결정상을 형성하기 위한 작은 결정상 입자를 붙잡는 촉매 역할을 한다.

유기금속 화합물을 사용한 탄소 구의 일반적인 메커니즘은 (Fig.4)에 나타나 있다. 이 과정에서 (b)에서 페로센은 400도에서 철과 탄소로 분해된다. (c)에서는 철 원자는 2MPa과 400도에서 더 큰 입자를 형성하기 위해서 같이 합쳐지게 된다. (d)는 염화암모늄과 함께 반응하게 되면서 철 암모늄복합체의 마이크로미터사이즈 구형모양을 형성하게 된다. 이 물질은 높은 흡착 계수를 가지고 있어서 탄소 원료 물질의 흡착을 강하게 한다. 페로센의 분해 후에 얻어진 탄소는 철 아민복합체의 구형의 코팅모양을 형성하게 된다(e). (f)마침내 철 구형 모양이 빠져나가게 되고 구멍을 남겨 hollow 탄소 구를 만들게 된다.[24]

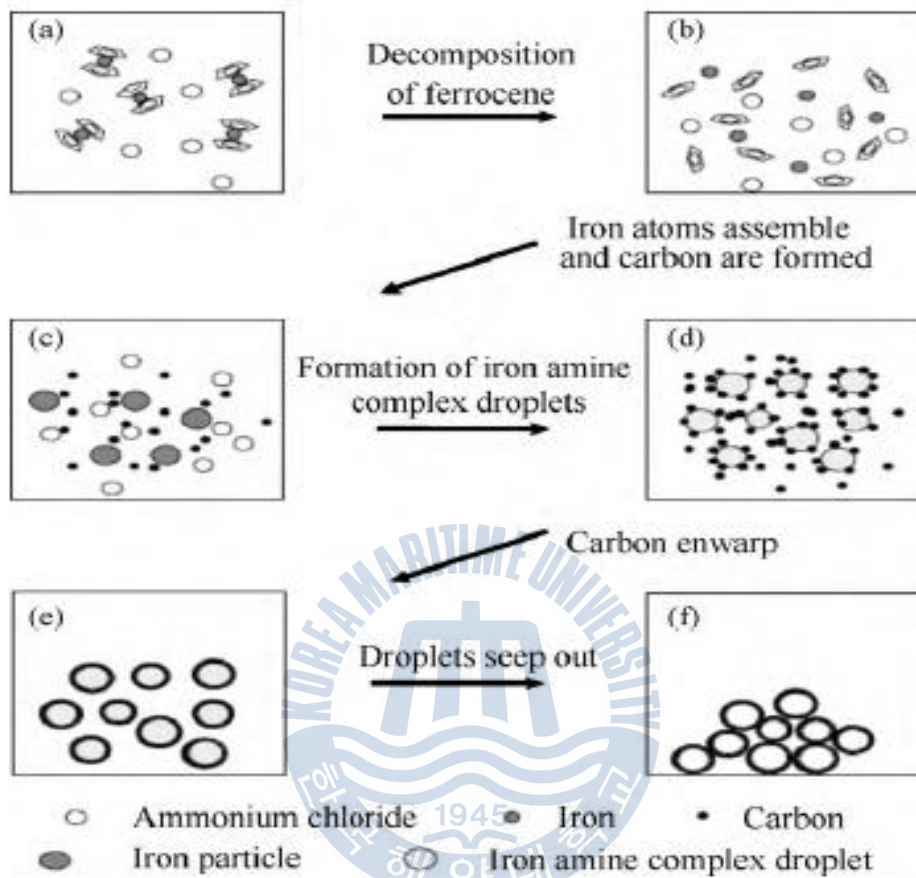


Fig.4 유기금속 혼합물을 사용한 탄소 구 합성 메커니즘[16]

1.3. Carbon sphere의 종래의 합성 방법

탄소 구의 합성은 반응 온도에 따라 크게 두 가지로 크게 분류 될 수 있는데 첫 번째는 비활성의 대기상태에서의 탄소를 포함한 물질의 높은 온도에서의 분해이다. 두 번째는 저온 열분해와 열처리에 의해 유기물 복합체의 축매로 분해되는 것이다. 탄소 소스, 산소, 촉매, 첨가물, 가스 흐름 속도, 반응내부의 디자인의 조건 변수들이 탄소 구의 화학성, 사이즈를 결정하는 요소가 된다.

1.3.1 아크방전

아크 방전 법은 탄소 나노 튜브를 합성하는데 사용되는 유용한 방법 중에 하나이다.[25-26] 두 개의 탄소막대를 음극과 양극에 배치하고 직류 전원을 인가하면 전극 사이에서 방전이 일어나 다량의 전자는 양극으로 이동해 탄소막대와 충돌하게 된다. 그렇게 되면 양극의 탄소막대에서 떨어져 나온 탄소 덩어리들이 낮은 온도로 냉각되어 있는 음극탄소막대 표면에 응축되게 된다.(Fig.5)

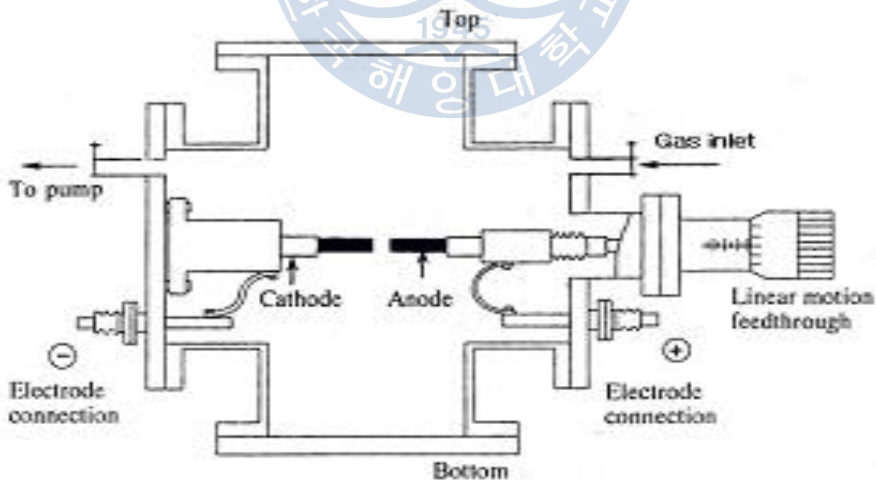


Fig.5 아크 방전 장치 구조도

He et al.은 DC 아크 방전 장치에서 탄소 소스로서 아세틸렌과 코크 가루를 사용해 탄소 나노 볼을 합성시키는 과정을 연구했다. Fe과 Ni을 포함한 탄소 로드는 아크 방전 시스템에서 애노드로서 사용이 된다. 고순도 그래파이트 로드는 캐소드로서 사용이 된다. 70~90A의 전류가 두 개의 전극을 따라 흐르고 두 전극 사이의 전압은 30~35V이다. 이 합성 과정을 통해 얻어낸 구의 사이즈는 50~100nm이다. [27]

Qiu et al.[28]는 아크 방전 방법을 사용해서 석탄으로 탄소 물질을 합성했다. 로드는 450도에서 가열된 석탄으로부터 얻어지는데 이때는 촉매로서 니켈 입자가 있어야 하고 헬륨 가스 분위기에서 20MPa의 압력이 1 시간동안 계속 진행되고 탄소화가 일어나야 로드 합성이 가능하다. 탄소 로드는 아크 시스템에서 애노드로 사용이 되어야 하고 고순도 그래파이트 로드가 캐소드에서 사용이 되어야한다.(40~50V/50~70A) 반응기의 바닥, 위쪽, 벽 쪽에 그을음과 비슷한 물질이 부착되는데 그 그을음으로부터 10~20um의 지름을 지니는 탄소 볼이 수집된다.

또한 이 방법을 이용해 hollow 구와 filled 구를 합성할 수 있다. 에탄올 액체 안의 Fe 전극들 사이에서 플라즈마가 발생하게 되는데(55V, 3A), 이 방법으로 다양한 크기를 가지는 구 형태를 합성할 수 있다.[29]

아크 방전 법은 탄소 구를 합성하는 방법으로 제안되긴 하지만 생산 수율이 낮은 편이다.

1.3.2. 플라즈마 방법과 레이저 증착법

탄소 튜브와 구는 금속 촉매를 사용하여 탄소 전구체 물질을 증기화 하는 열적 플라즈마를 이용해 합성된다. 레이저 증착 법은 불활성 기체 분위기에서 레이저가 고온 반응기 안의 그래파이트 타겟을 증기화 시킨다. 증기화된 탄소는 냉각수가 흐르는 온도가 낮은 반응기 표면에서 입자형태로 응집하게 되는 방식이다

Ma et al.[30]은 탄소가 코팅된 철 나노 입자를 합성시켰다. 철 조각은 진공 분위기를 가지는 반응기 안의 그래파이트 crucible 안에 위치시킨다. 또한 반응기의 압력이 2kPa까지 증가되기 전까지 아르곤 가스를 흘려준다. 철 조각을 용융하는 데는 40kW의 높은 주파수 유도 파워를 사용하고 용융된 철을 증기 화하는데 레이저를 사용을 하게 된다. 이때 CH₄가스가 반응기 내부로 유입되게 되면서 코어-셸 구조의 5nm~50nm의 지름을 가지는 탄소-철 구가 합성시킬 수 있다.

Okuno et al은 나노 목걸이[31-32]의 형태로 나노 벨을 합성하는데 열적 플라즈마 방법을 사용했다. 3%의 니켈과 3%의 코발트로 코팅되어있는 카본 블랙은 촉매와 탄소 소스로 사용했다. 열적 플라즈마는 탄소 소스를 증기화 시키고 냉각된 샘플은 한 곳으로 모이게 된다. 나노 목걸이 합성에 필요한 온도는 약 1700~2400℃가 필요하고 합성된 나노 목걸이의 지름은 50~100nm이다. 이 물질은 탄소 나노 튜브의 합성과 비슷한 방식으로 형성된다.

레이저 유도 방법에서 사용되는 전극의 선택은 탄소 결과물에 영향을 준다. Bystrejweski et.al[33-35]은 30W CO₂ laser에 의해 가열되는 압축된 안트라센/그래파이트 타겟을 사용하면서 700~1000℃의 온도에서 탄소 구를 만들었다. 탄소 구의 사이즈는 타겟의 수집 점에 따라 달라지는데 100~400nm, 1μm~2μm정도 된다. 사이즈의 타겟 표면의 집중되는 포화도에 따라 달라진다.

1.3.4. 화학적 기상 증착법

CVD(Chemical Vapor Deposition)는 휘발성 탄소 소스가 고체 비휘발성 탄소 물질로 전환되는 과정이다.

CVD과정은 다양한 과정을 거치고 다양한 반응물들이 구를 만드는데 사용이 된다.

탄소 소스의 열분해가 대기압 상태에서 반응기 안에 놓여있는 quartz관에서 이루어진다. 촉매는 quartz 반응 관에 놓여있을 수 있다[36,37]. 탄소 소스는 반응관 안에 위치시키고, 반응관 내부의 분위기는 질소나 아르곤과 같은 불활성 기체를 흘려준다. 이 방법은 탄소 나노 튜브를 만드는데 주로 사용하는 CVD 합성 과정이다[38].

반응기의 형태는 퍼니스의 형태에 따라 분류해 볼 수 있는데 수직 형과 수평 형이다.

1.3.4.1. 비촉매 CVD법

이 방법은 탄소 소스가 고온의 반응기 안에서 분해되어 탄소 구를 합성할 수 있는 방법이다. 보통 탄소 블랙과 같이 산업적으로 중요한 탄소 구를 제작하기 위한 방법이다. 탄소 블랙의 표면적을 넓히기 위해 산소가 사용된다. 최근에는 탄소 구 합성에 산소를 사용하지 않음으로서 작은 표면적을 발생시키는데 초점을 두고 있다. 반응온도, 탄소 소스의 흐름, 증착 시간 등이 탄소 구의 모양과 사이즈 등을 결정을 하게 된다. 수직형 반응기에서는 반응 시간이 1분이내로 짧은 편이기 때문에 구의 2차 반응과 구의 성장에는 한계가 있을 수밖에 없다. 반대로, 수평형 반응기에서는 고온에서 구가 15분에서 60분 이내로 존재하기 때문에 바깥쪽 shell 부분이 결정화되기 쉽다.

Qian et al.[39]은 탄소 구를 2개의 반응기로 구성되어 있는 장비를 사용해 1100°C의 온도에서 톨루엔으로부터 합성시켰다. 톨루엔이 존재하는 첫 번째 반응기의 온도는 200°C이고 실린지펌프를 이용해서 반응기 안으로 유입되게 되면 증기화 되게 된다. 증기는 질소, 아르곤, 수소가스에 의

해 2차 반응기로 옮겨지게 된다. 평균 탄소 구의 지름은 60nm에서 1um 사이의 크기를 가진다.

유사하게 Aili et al.[40-41]은 탄소 소스인 아세틸렌/톨루엔으로부터 1000도에서 탄소 구를 합성시켰다. 냉각 후에 200nm의 지름을 가지는 탄소 마이크로 구가 수집되었고 흑연화 과정에서 다양한 열처리를 했다. 탄소 구는 단일 반응기를 이용해 800도 이상의 온도에서 펜테인으로부터 합성되었다. 이 결과들은 촉매가 탄소 구 합성에 필요하지 않다는 것을 알 수 있다.

액체상태의 탄화수소를 열분해 하기 위해 두 개의 반응기 장치가 사용이 된다. 액체의 수소화물은 첫 번째 반응기에 250도로 유입된다. 주원료 증기가 아르곤에 의해 더 높은 온도를 가지는 열분해 반응기로 옮겨간다 (900~1200도). 탄소 구의 지름은 가스 유입 속도, 온도, 가스 유입 시간 등이 영향을 주고, 탄소 소스는 탄소 구 형태에 영향을 준다. 흡착은 열분해 중에 일어나고 긴 시간의 반응 시간은 결정질의 탄소 구를 만들어낸다.

1.3.4.2. 촉매 CVD법

촉매 CVD법은 보통 탄소 나노 튜브를 만드는데 사용되어 왔지만 탄소 구를 합성하는 것도 가능하다. 탄소 나노 튜브 합성과정에서 금속이 촉매 역할을 덜할 때 탄소 구가 형성된다. 이는 탄소 구의 합성에 있어서 금속이 주요한 역할을 하지 않음을 뜻한다. 금속은 단지 가스 상태에서 형성된 탄소 라디칼의 타입을 바꾸는 역할을 하고 탄소 구를 형성하기 위해 탄소 증착을 유도하는 역할을 한다. 이 촉매는 hollow 구의 형성을 위해 핵 생성 장소를 제공해주는 템플릿역할도 할 수 있다.

ZeSe 나노 입자는 템플릿으로서 hollow 탄소 나노 구를 합성하기 위해 이용된다. ZeSe 나노입자를 포함하고 있는 탄소의 합성은 5×10^{-2} Torr의 압력에서 아르곤 가스의 지속적인 주입을 필요로 한다. 탄소 소스인 톨루엔은 촉매인 ZnSe를 포함해 수직형 반응기에 주입이 되고, 1100도의 온도에서 3시간동안 반응이 이루어지게 된다. 반응 후에 ZnSe는 1200도의

열에서 60분 동안 열을 받고 제거된다. 이 과정을 통해 40~120nm의 지름을 가지게 되는 hollow 탄소 구를 합성할 수 있다.[42-49]

Pradhan과 Sharon[50]은 니켈과 철 촉매를 이용하고 등유를 탄소 소스로서 사용하여 탄소 나노 튜브와 비즈를 합성하는데 성공했다. 두 개의 반응기 중에 탄소 소스가 첫 번째 반응기(200도)에 놓여있고 두 번째 반응기(1000~1100도)에는 촉매를 포함한 quartz boat가 놓여져 있다. 등유 증기는 질소가스에 의해서 두 번째 반응기로 옮겨진다. 구형 모양의 나노 비즈의 지름은 600~900nm이다.

Sharon et. Al은 탄소 소스물질로서는 캄포를 사용을 하고 촉매물질로서는 페로센 물질을 사용을 하고 두 개의 반응기를 이용을 해 탄소 구를 합성해냈다. 4시간 동안의 긴 반응 시간이 작고(264nm) 큰 사이즈의 구(441nm) 뿐만 아니라 코어-셸 구조(500~850nm)의 형성을 가능하게 했다. [51-53]

1.3.5. 오토클레이브 방법

탄소 나노 물질을 적당한 온도 하에 합성하는 방법은 계속해서 시도되고 있다. 이 한계점을 높은 압력을 사용함으로써 극복 가능하다. 이 방식은 반응 물질을 다양한 타입의 금속 오토클레이브의 위에 올려두고 비교적 낮은 온도에서 가열시킨다. 오토 클레이브 물질은 이 반응에서 영향을 주지 않는다는 가정 하에 실험이 진행된다. 반응 중에는 압력이 올라가고 이 압력은 반응 물질에 영향을 주게 되므로 주의를 필요로 한다. 탄소 구를 생성하기 위한 탄소 물질의 반응은 고압에서의 촉매의 유무에 의해 나눠질 수 있다.

1.3.5.1. 비촉매법

Pol et al.[54-56]은 오토 클레이브 반응관 내부의 가스 분위기를 아르곤 분위기로 만들고 700도에서 3시간 동안 반응을 해 유기 물질을 분해하였

다. 메시틸렌은 탄소 물질로서 사용이 되었고 2.5um의 지름을 가지는 구형화된 탄소를 제작할 수 있다. 반응 관에서 갑작스런 냉각 반응을 일으키게 되면 연속적인 소시지 모양 구조를 형성하기도 한다.(Fig.6)

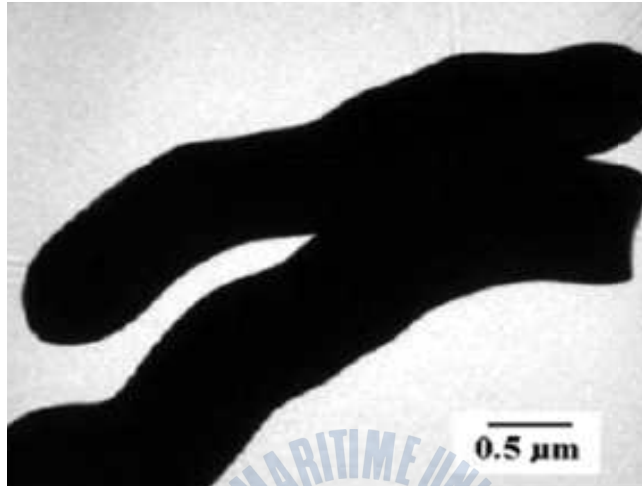


Fig.6 소시지 모양의 탄소 구조 TEM

PET는 탄소 구 합성에서 소스로서 사용되어왔다. PET는 3시간동안 700도에서 작은 스테인레스 강철 반응기에서 2~10um의 구로 전환되었다. 낮은 표면적을 가지는 이 구는 상자성체의 성질을 띤다.

설탕은 오토클레이브에서 탄소 구를 만들기 위해 탄소 소스로서 사용이 되어왔다. 이 과정은 반응기의 온도를 190도를 요구하고 시간은 5시간을 요구한다. 흑연화 과정은 아르곤의 분위기에서 1000도에서 발생한다. 탄소 구의 형성 메커니즘은 에멀전 중합과정과 유사하다. 구의 사이즈는 설탕 용액의 농도에 의해 제어될 수 있다.[57]

1.3.5.2. 촉매법

염소 처리된 탄소 소스와 금속을 사용하여 가열하게 되면서 탄소 구를 합성 시킬 수 있다.

Qian et al.[65-67]은 촉매로서 페로센 물질을 사용해 C_2Cl_4 의 촉매 열분해를 통해서 hollow와 가득찬 탄소 구의 합성을 이루는 새로운 방식을 제안했다. 페로센과 탄소 소스의 혼합물은 8MPa의 압력과 550도의 온도에서 16시간동안 가열된다. 이 방법으로부터 얻어낸 구의 사이즈는 30~580nm이다.

Yin et al.[68]은 스테인레스 강철 오토클레이브에서 350도에서 탄소 구를 합성했다. 오토클레이브는 탄소 소스로서 칼슘카바이드, 클로로폼을 사용하고 촉매 물질로서 페로센으로 채워지고 3시간동안 가열된다. 구의 사이즈는 50~250nm의 사이즈를 가진다. 연관된 반응으로 촉매로서 철 클로라이드가 사용이 되어 hollow 탄소 마이크로 구가 생성되게 되게 할 수 있다.



1.4. 탄소 구의 응용

탄소 구는 높은 표면적, 열적 안정성, 고유의 전기적 특성, 낮은 밀도 등의 특성을 토대로 배터리, 오염물질 제거, 자성 데이터 저장 분야에 사용되어왔다. [69]

1.4.1. 배터리, 커패시터, 연료전지

메조 탄소 마이크로 비즈는 배터리에 널리 쓰여지고 있다. 석유 잔여물로부터 3000도의 열처리 후에 생산된 메조 탄소 마이크로 비즈는 리튬과 나트륨의 전극으로서 쓰여지고 있다. 750도에서의 열처리를 했을 때 최고의 안정성을 보인다.[70-71]

비정질 탄소가 흑연화가 되기 위해 높은 온도에서 가열된다. 촉매 없이 2800도의 온도에서 어닐링된 탄소 구는 높은 흡착 성질을 가지고 구에서 다각모양까지 모양의 변화를 보일 뿐만 아니라 커패시터 면에서 높은 특성을 보인다.

탄소 구는 전기촉매적으로 광범위하게 사용되어 왔다. 특히 탄소 구위에 실린 플래티늄과 루테튬과 같은 금속이 직접 메탄올 연료 전지가 되는 유망한 물질이다. 탄소 볼 위의 백금이 보통 연료 전지로서 사용된다.

Hollow 탄소 구를 덮는 PtRu은 탄소 소스로서 페놀/파라포말데이드를 사용하고 템플릿으로서 실리카 구를 사용을 하는데 이 물질은 중성자 교환 멤브레인 연료 전지에서 전극을 만들기 위해서 사용이 된다. 연료 전지의 효율은 RuPt/CB 전극에 비교해서 60%이상 우수하다고 입증되었다. [72]

1.4.2. 전계 방출을 위한 음극 물질

전계 방광을 통한 냉전자 방출은 진공 마이크로 전자공학의 발달을 위한 중요 기술이다. 우주 추력 기에서의 사용, 소형화된 XRD, 라디오주파 발생기, flat 패널 디스플레이 등으로 쓰일 수 있다. 일반적으로 마이크로미터로 제작하는 금속 에미터는 전계 방광을 위해 사용이 된다. 방광 불

안정성을 가지는 금속 팁의 사용을 탄소 구로 교체하면서 비용을 절감할 수 있다. 탄소는 구조적으로 안정하고 균일한 전계 발광을 가지므로 최고의 전계 에미터 물질로 응용될 수 있다.

1.4.3 단단한 물질로의 사용

탄소는 가벼운 원소이기 때문에 탄소로 만들어진 물질들은 가볍다. 이 특징은 탄소를 포함하는 중합 물질로 형성하여 sp^2 혼성 궤도는 많은 분야에서 탄소 섬유와 튜브로의 응용을 가능하게 한다. 탄소 구의 구형 모양은 마찰학적 코팅이나 윤활유 첨가시에 매우 유용하다고 제안되어진다. 탄소 구의 높은 내구성은 충격과 보호 물질로서 사용되어 질 수 있다.[73-75]

Pol.et al.은 오토클레이브에서 700도에서 PET를 통해 탄소 구를 합성해냈다. 2~10um의 고체 구는 다이아몬드 칼을 부러뜨리릴 정도의 물질 특성을 가진다. 탄소 구의 인장력은 압축하중에 의해 구가 파열될 때까지 시간에 대해 선형 변화를 관찰하였다.[76]

최근 연구에서 온도와 압력의 다양성을 이용해 402MPa의 압축 강도를 가지는 탄소 물질을 생성시켰다. 이 실린트는 빠른 스피드와 압력을 사용하는 터보 펌프에 사용될 수 있다. 유사하게 메조 탄소 마이크로비즈는 다른 탄소 물질과 결합되어 420MPa의 압축강도를 가지는 물질로 작용할 수 있을 것이다.[77-82]

1.4.4. 복합체

탄소 구와 다른 탄소 소스 물질로부터 만들어진 복합체는 물리적으로 혼합하거나 두 원소간의 화학적 반응을 유도됨으로서 만들어 질 수 있다. 특히 탄소 구 표면의 화학적인 변화는 폴리머에 대한 화학적인 결합을 가능하게 해준다. 폴리머 안에 탄소 구를 추가하는 것은 폴리머에 대한 내구성, 전기전도성 등 다른 특징들을 변화시킨다.[83] 탄소 나노 튜브와 메조 탄소 마이크로비즈 복합체는 석탄-타르 pitch를 통한 응집을 통해 합

성된다. 샘플의 크기는 작아지고 구성은 무질서한 경향을 보인다. 이 복합체는 인공물에 사용이 되고 폴리머/탄소불 복합체는 가스 센서 디바이스 쪽에서 사용이 될 수 있다.[84]



제 2장 실험방법

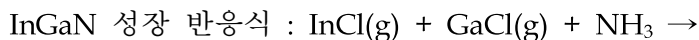
2.1. HVPE 성장법

HVPE 성장법은 bulk GaN 기판 성장이나 에피택시 성장을 위한 가장 오래 사용되어온 성장 방법으로 3족 원소인 금속의 할로겐 화합물을 사용하여 성장한다. HVPE 방법은 MOCVD와 비교해서 성장 속도가 매우 빠르고 수십~수백 um의 두께를 가지는 박막을 쉽게 얻는다는 장점을 가진다. 기존 HVPE는 GaCl과 NH₃를 고온에서 열분해하여서 GaN을 합성시키는 방법으로 결정 성장 속도가 빠르고 결정성이 좋은 GaN을 성장시킨다는 장점이 있다. 내부 가스로는 HCl, GaCl, NH₃를 사용하고 캐리어 가스로는 N₂를 사용한다. 장치 면에서 살펴보면 크게 3가지 부분으로 나뉘 볼 수 있다. 소스영역과 성장 영역의 온도 차를 줄여서 안정되게 유지하는 전기로 부분, 성장 반응을 하는 석영관 부분, 가스의 흐름을 조절하는 가스 조절장치 부분(MFC ; Mass Flow Controllor)으로 나누어 볼 수 있다.(Fig.7)

1) GaN 성장 원리



2) InGaN 성장 원리



이처럼 InGaN을 성장 시키고자 할 때 두 개의 소스영역이 필요하고 도핑하고자 할 때 소스 영역이 다시 필요하기 때문에 장치 구성 자체가 매우 복잡해진다.

이를 개선하고자 하여 혼합 소스 HVPE가 제안되었다. 이 방법은 액상 성장방법(LPE ; Liquid Phase Epitaxy)에 착안하여 만들어진 방법으로 질화물 반도체를 성장시키는 방법이다. Ga 금속에 In 금속을 직접 넣어 포화상태를 만들고 난 다음 HCl 가스와 NH₃가스를 반응시켜서 InGaN 결정을 성장시킨다. 이 방법은 소스 존이 따로 존재할 필요가 없기 때문에 도핑을 한다고 하더라도 장치의 구조가 간단해지면서 장비의 단가가 낮아진다. 또한 도핑이 간단하기 때문에 조성 변화, 농도 조절이 다양해 응용 분야가 넓어진다는 장점을 가진다.

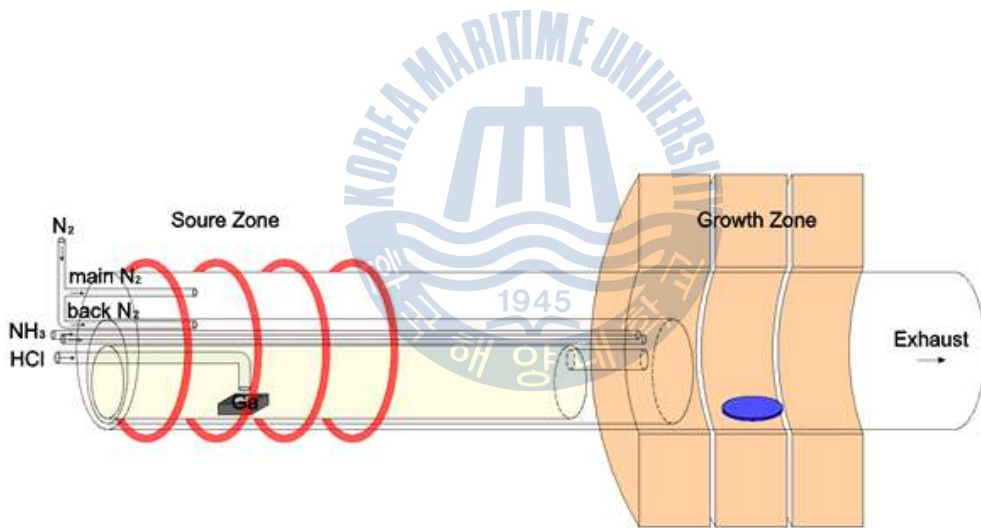


Fig.7 HVPE 장치 개략도

2.2. 실험과정

탄소 구의 합성에 사용된 장비는 수평형 HVPE로서 두 개의 온도 영역으로 나누는 Hot wall type 방식을 사용하여 자체 제작하였다. 소스 물질로는 그래파이트 보트 위의 Ga 소스와 Al 소스 등을 사용하였다. 반응가스 물질로는 암모니아 가스, 염소 가스, 질소 가스를 사용했고 질소 가스는 수송 가스로 사용이 되었다.

두 개의 가열영역으로 나누는 반응기내에서는 반응 영역과 성장 영역으로 나누어진다. Ga 소스와 Al 소스가 담긴 그래파이트 보트는 첫 번째 가열 영역에 위치하게 되고, 두 번째 가열 영역에는 undoped-GaN 기판이 위치되게 하였다.

본 실험은 LED 구조를 형성하기 위한 실험 과정과 동일하다. 소스 물질은 연속적인 성장이 가능하도록 제작한 multi sliding boat에 장착한다. 소스의 각 칸에는 n-clad 층으로 Ga 20g, active 층으로 Ga 20g, Al 0.1g, p-clad 층으로 Ga 20g, Mg 0.2g으로 장착한다. 첫 번째 가열 영역의 온도는 850도, 두 번째 가열 영역의 온도는 1095도로 최적화 시켰다. 염소 가스는 제 1 가열영역에 공급되고, 암모니아 가스는 제 2 가열 영역에 공급되게 하였다. 가스 유량과 관련되어서는 질소 가스는 5000sccm, 염소 가스는 80sccm, 암모니아 가스는 2000sccm 공급 하였다. 반응 시간은 제 1 가열영역에서 1시간 30분, 제 2 가열 영역에서 3시간으로 총 4시간동안 성장하였다. (Fig.8)

성장 반응 후 탈착된 분자들은 수송 가스에 의해 배기 반응기 쪽으로 이동하고 scrubbing 과정을 거친 후 blower를 통해 외부로 배출된다. 또한 HVPE 반응기는 탄소 구의 성장 반응 후 급격한 온도 변화에 따른 스트레스를 최소화하기 위해 상온까지 약 2시간 동안 천천히 냉각하였다.

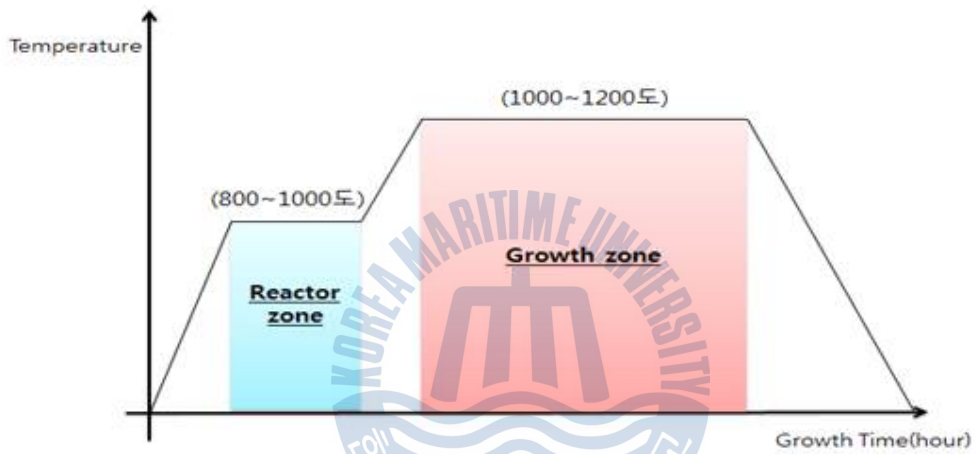


Fig.8 HVPE 반응기의 각 가열 영역의 온도

2.3. Carbon sphere의 합성 방법 제안

탄소 구를 합성하는 방법 중의 하나가 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법이라는 것을 앞서 언급하였다. CVD는 외부 에너지를 이용하여 원료 가스를 분해시켜 화학적 기상 반응으로 기판 상에 증착 시키는 기술로 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)와 HVPE(Hybride Vapor Deposition) 등으로 분류될 수 있다. 본 연구에서는 탄소 구의 합성 방법으로 HVPE를 제안한다.

반응기 내부에는 유체 물질이 흐르게 되는데 유체는 관의 벽에 가까울수록 속도는 느려지고 관의 중심부에 가까울수록 속도는 빠르다. 이 유체의 흐름을 통해 반응 관의 내부에는 경계층(Boundary layer)이 존재하게 된다. Fig.9는 경계층을 기점으로 한 반응 과정을 도식화한 것이다.

소스 반응부터 시작해서 배기 반응까지의 탄소 구 합성을 위한 반응 과정에 대해 살펴보게 되면 크게 세 부분으로 나누어 볼 수 있다. 첫 번째, 소스 원료 가스가 경계층 바깥 부분에서 벌크(gas)와 같은 속도로 경계층 부근까지 접근하는 과정이다. 두 번째, 경계층 안 부분에서 기판 표면으로 이동해 흡착되는 과정이다. 이 과정은 확산의 원리에 의해 이동하게 되고 고온의 기판과 반응해서 증착 되는 결과물을 얻게 된다. 세 번째, 경계층 내에서 표면 반응이 끝난 반응물들의 탈착 과정이고 이 물질은 배기 과정을 거치게 된다. 보통 표면 쪽에서 확산되어 성장되는 과정이 시간이 오래 걸리기 때문에 속도를 결정하는 단계라고도 한다.[84]

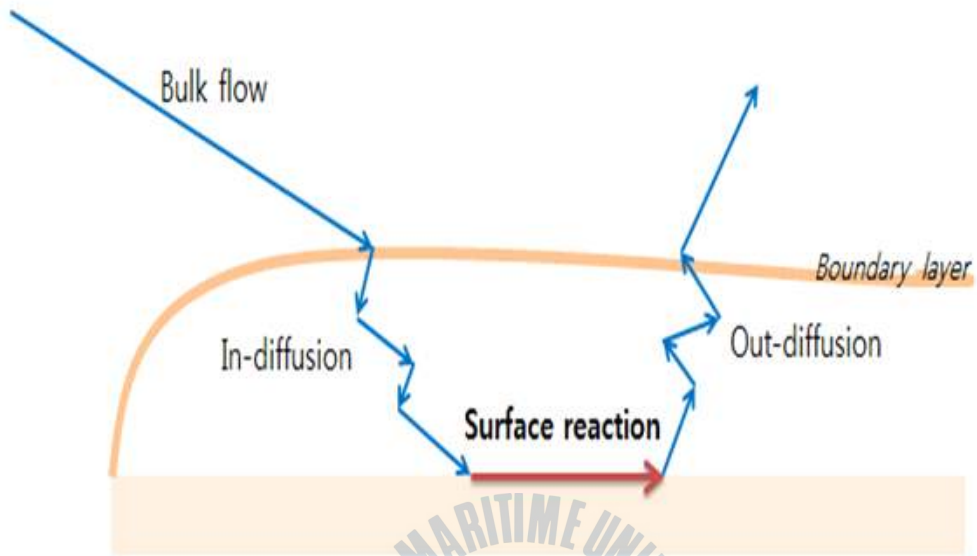


Fig.9 경계 층 단면과 반응 과정 도식화

실제 탄소 구의 합성 메커니즘을 살펴보게 되면,

합성에 사용한 HVPE는 수평형 구조로 소스 물질로서는 그래파이트 보트 안의 Ga, Al 등을 사용을 하고 내부 가스로는 N_2 , HCl, NH_3 를 사용을 한다. 반응 물질이 분해되게 하기 위해 고온에서 반응이 요구된다. 앞서 언급했듯이 탄소 구의 성장 메커니즘을 크게 3가지로 나누어 보려고 한다.

1) 소스 물질인 그래파이트 보트의 흑연 분말과 황, 규소 등의 불순물 등과 HCl 가스가 고온에서 반응하여 1차 반응 물질을 만들어 내는 단계이다. 염소 가스의 양과 가스 반응 온도 등을 고려해야만 탄소 클로라이드로 전환 되는 효율을 높일 수 있기 때문에 반응 온도는 800~1000도 사이의 온도를 유지된다. [85]

2) 고온에서 반응한 소스 가스와 염소 가스, 암모니아 가스, 그리고 캐리어 가스인 질소가 흐르게 되면서 탄소 구가 형성되는 과정이다. 기판에는 LED 구조를 형성하기 위한 에피가 성장이 된다. HVPE 내부는 수십 cm/sec 정도의 증착 속도를 가지는 상압을 사용하기 때문에 상대적으로 증착 과정이 오래 걸린다. 반응기의 내부 온도가 중요한 변수로 작용하는데 만약 온도가 낮으면 기판의 핵 이동률이 낮아져서 다결정 성장이 이루어지고 너무 온도가 높으면 탄소 층 자체가 다시 분해 될 수 있기 때문에 균일한 표면을 형성하는 것이 힘들다. 이 변수들에 따라 에피 성장 과정에서 균일한 에피 성장이 되지 않은 부분, 즉 상대적으로 홈과 같이 파인 형태의 부분이 생길 수가 있다. 이 부분에 탄소 입자를 비롯한 여러 입자들의 응집화가 진행되면서 탄소 구가 합성된다. 탄소 구의 크기 성장은 탄소 구의 가장자리의 dangling bond가 고온에서 분해된 탄소 원자를 가스 상태에서 흡착함으로써 이루어지게 된다. 이 반응은 반응기의 온도, 압력, 가스 flow rate, flow 시간에 의해서 영향을 많이 받게 된다.

3) 탄소 구의 합성 반응을 모두 마친 gas는 캐리어 가스인 N₂에 의해 배기부분으로 이동하게 된다. 이 반응 물질은 wet 스크러버 내부에서 스크러빙한 후 blower를 통해 외부로 배기되게 된다.

Fig.10은 일반적인 기상법의 박막 형성 메커니즘 과정이다.

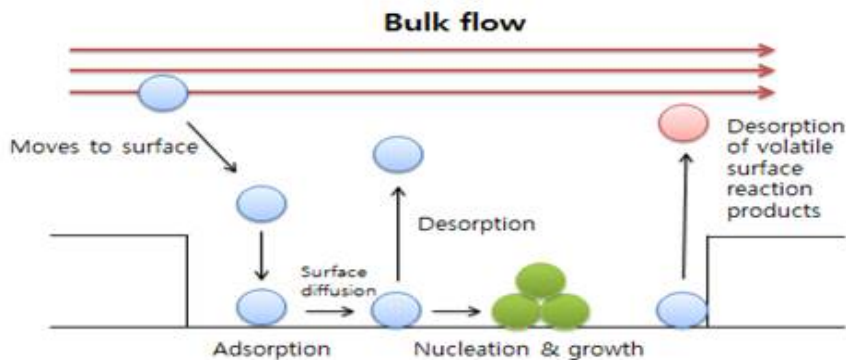
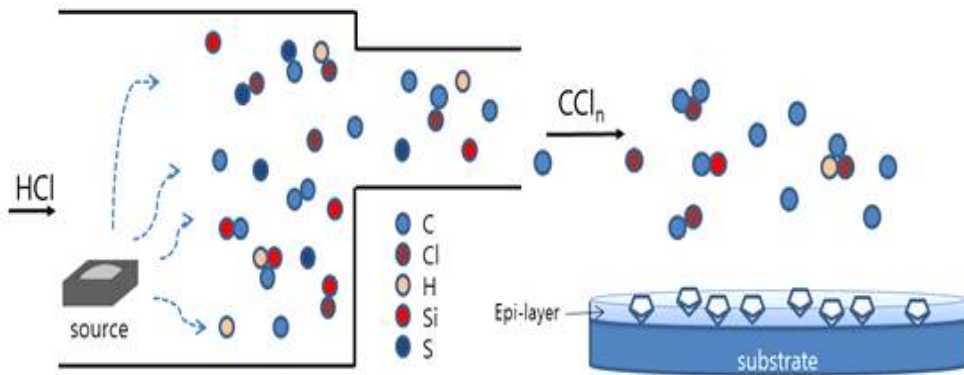
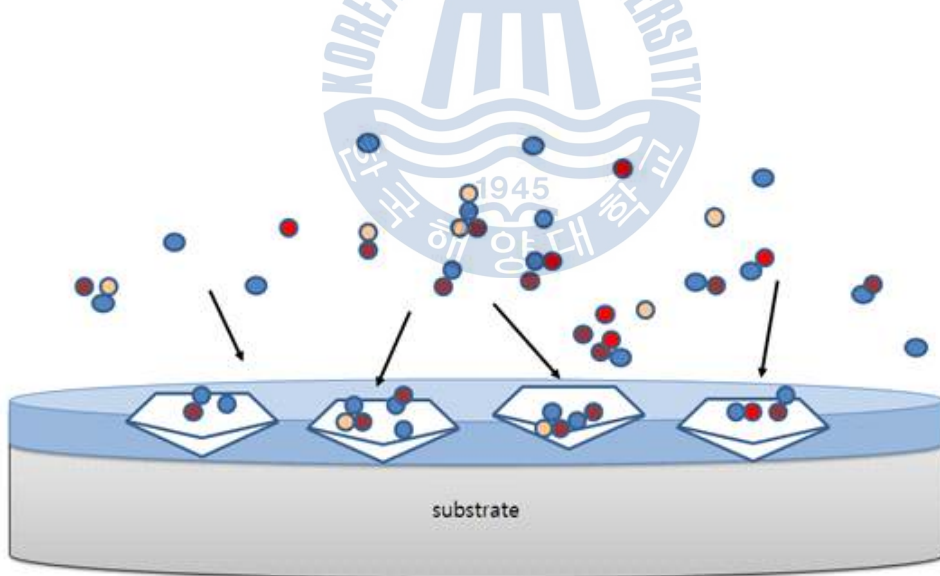


Fig.10 기상법의 박막 형성 방법

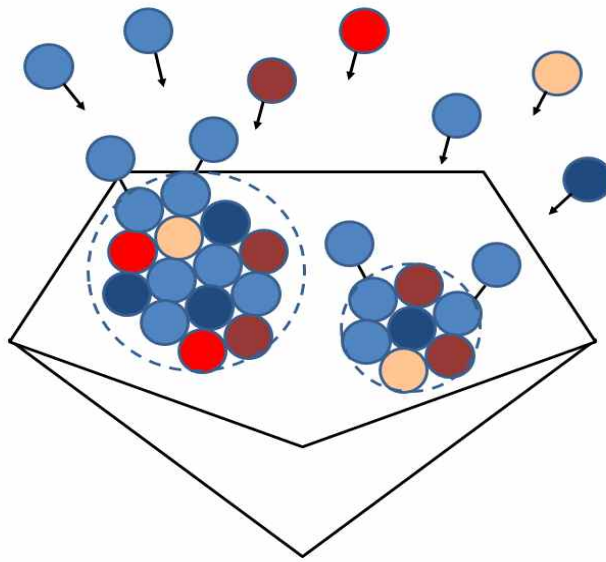
Fig.11은 탄소 구의 합성 메커니즘에 대한 그림이다.



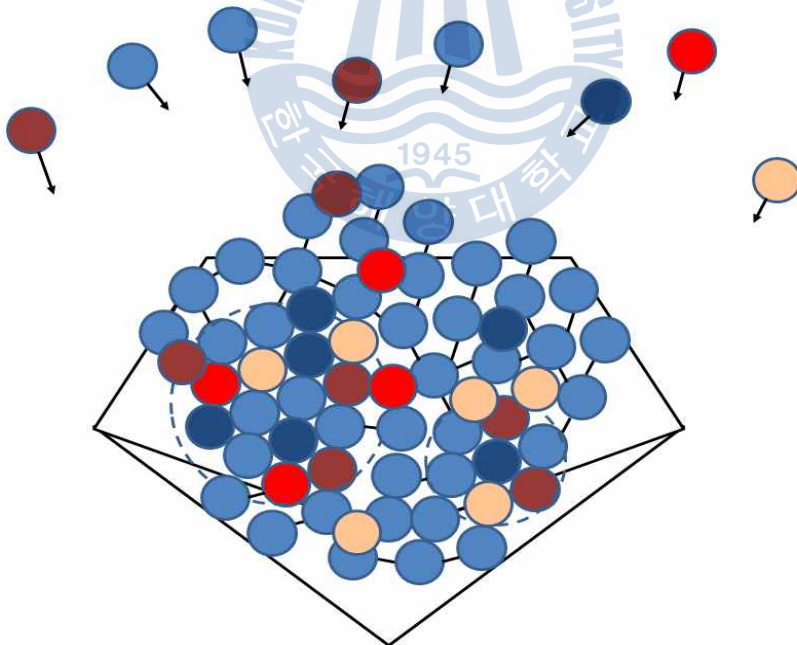
(a) 제 1 가열 영역에서 소스물질(그래파이트 보트와 그 외의 불순물)과 염소 가스와 반응해서 탄소 클로라이드 형태를 포함한 다양한 입자들로 제 2 가열 영역의 기판으로 옮겨지는 과정



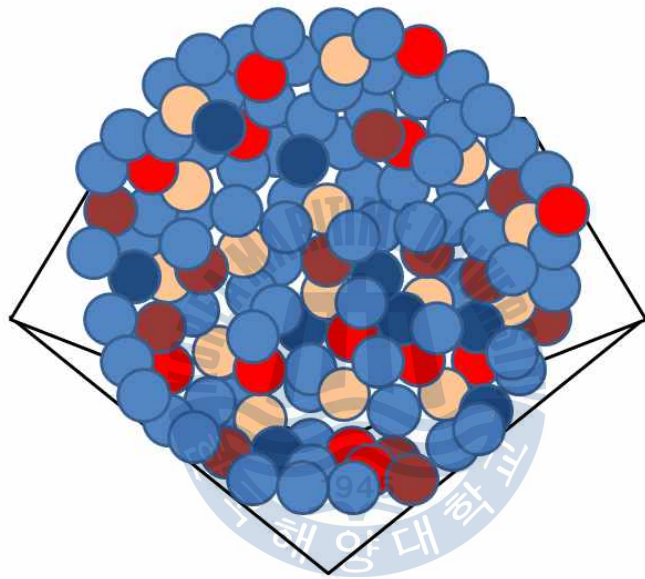
(b) 반응 기체 입자들이 불균일한 에피 층의 한 부분에 흡착되고 그 부분에서 확산하면서 입자 간의 응집이 시작되는 과정



(c) 하나의 홈 안에서 서로 다른 크기의 island들이 형성되게 되고 확산 현상에 의해 작은 island가 큰 island로의 이동을 하게 되는 과정



(d) 하나의 클러스터 형태와 같이 임계 두께에 도달하기 까지 계속해서 입자와 입자간의 흡착현상이 일어나는 과정



(e) 마이크로미터의 지름을 가지는 구형 모양으로의 합성

Fig.11 탄소 구의 합성 메커니즘

제 3 장 실험결과

3.1. FE-SEM/EDS

전자 발생원으로부터 전자선을 시료 위에 주사하여 초점을 맞추게 되면 2차 전자, 후방 산란 전자, X선 등이 발생하게 된다. (Fig.12) 2차 전자와 후방산란 전자가 전류 신호로 전환되어서 신호로서 영상화되게 된다. 전자선을 쏜 좌표의 정보에서 상을 구성하여 표시하게 되는데 주사는 직선적이지만 주사 축을 들어가면서 전체 시료 표면 정보를 얻게 된다. 주사 전자 현미경은 물체의 표면의 형상을 잘 관찰할 수 있고 물질을 구성하는 입자들의 크기와 형상 등을 알 수 있습니다. 또한 물질을 구성하고 있는 원소의 종류나 정량적인 분석을 할 수 있습니다.

SEM의 구성에 대해서 살펴보면 광원부분과 렌즈 부분으로 이루어져있는데 시료의 표면에서 반사된 빛을 이용해 영상을 만든다는 점에서 광학 현미경의 구성과 비슷하다. 차이점은 광원자체는 전자 빔을 사용하고 자기렌즈를 사용하고, 가속화된 전자와 고체의 반응을 전자 검출기에 검출시켜 스크린에 영상화 한다는 것이 다르다. 또한 장치 안에 있는 광원, 시료, 검출기가 모두 진공 중에 존재해야 된다.

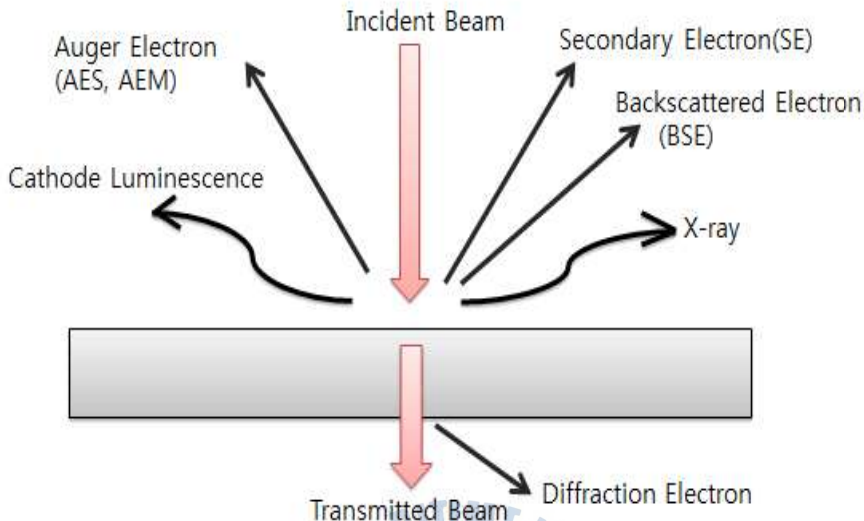


Fig.12 시편에 전자 빔이 입사할 경우 발생하는 신호들

EDS(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)는 시료와 전자 빔 사이에서 발생하는 특정 X선을 에너지의 형태로 검출하는 방법이다. 전자 빔이 시편에 도달하게 되면 시편 내의 전자들을 추출시키게 된다. 외부에 있는 높은 에너지를 가지는 전자가 추출된 자리를 채우면서 X선 형태로 방출하게 되는데 이는 원자의 종류나 전자의 궤도에 따라 특성이 다르기 때문에 특성 X선이라고 한다. X선은 검출기에서 검출이 되어서 신호를 전압 신호로 전환해 증폭시키게 되어 아날로그 디지털 변환기를 거쳐 디지털 신호가 된다. 이 신호를 화면에 표시하는게 바로 EDS 스펙트럼이다.[그림 13] EDS는 셋업 과정이나 조작이 간단하고 전자 빔 전류가 낮더라도 분석할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 한 번에 모든 원소를 검출할 수 있고 분석이 빠르다는 특징을 가진다. 하지만 에너지 분해능이 낮아서 피크가 중첩되는 경우가 많아서 미량 원소의 검출에는 한계가 존재한다는 단점을 지닌다.

EDS의 구성요소를 살펴보면 검출기와 펄스전환기, 디스플레이로 구성되어 있다. 검출기는 보통 p-i-n 반도체인 Si와 Ge 반도체 소자를 사용해 X선 감지를 한다. 감지된 X선의 에너지에 비례해 전자-정공 쌍을 만들어내서 charge pulse를 발생시킨다. 두 번째는 펄스를 전압 신호로 변환하는 펄스 전환기이다. 전압 신호로 바꾼 후 증폭과정을 거쳐서 특정 채널에 신호를 배정해 두게 된다. 마지막으로 배정된 채널에 신호를 화면에 표시하는 과정을 거친다.

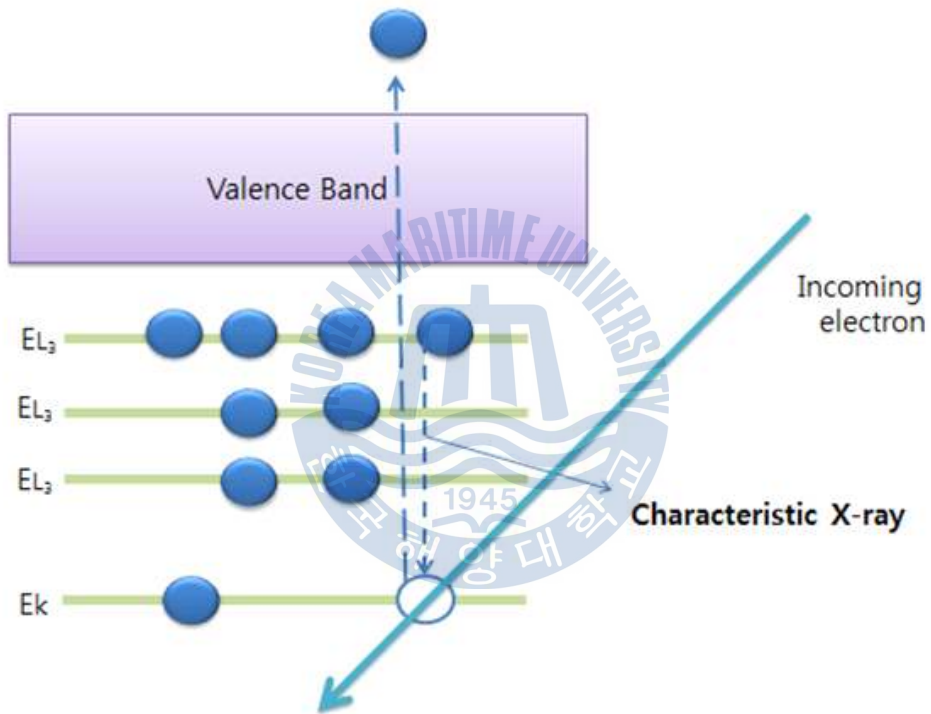
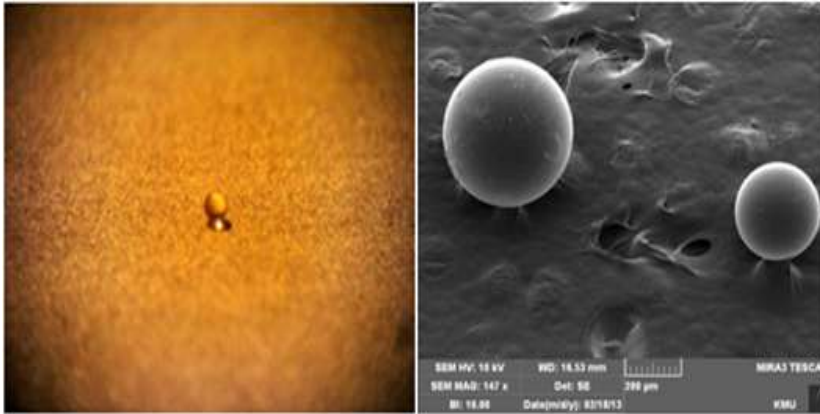


Fig.13 EDS의 화학적 분석(비탄성 산란)

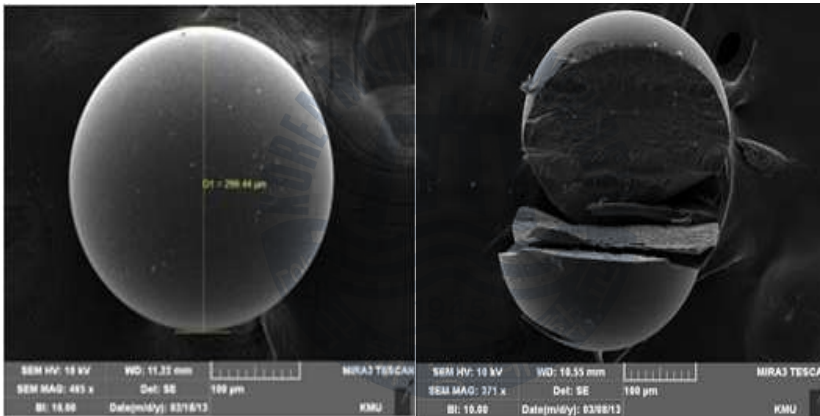
Fig.14는 HVPE 방법을 이용해 합성시킨 탄소 구의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 측정 사진이다. (a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 합성된 탄소 구는 완전한 구형에 가까운 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. (a)의 현미경 그림을 통해서 투명한 형태의 구형 형태를 가진다. 탄소 구의 입자 크기는 300um 정도이고 이 크기에 한정되는 것이 아니라 용도에 따라 배양 판의 홈의 크기를 조절을 해 입자 크기를 제어할 수 있다. (a) 그림은 20배 확대한 사진, (b)는 약 150배 확대, (c)는 약 500배 확대하였다. 탄소 구는 지름에 있어서 장경과 단경의 비가 1 : 1이 아닌 1.5 : 1 정도의 비를 가지는 경우가 있었는데 이는 배양 판에 핵이 형성되고 탄소 소스 물질이 흡착되는 과정에서 necklace형태로 부착되는 현상에 의한 것으로 추측된다. 또한 SEM 표면 사진을 통해 합성된 구는 mirror-like한 표면을 가짐을 알 수 있다. (Fig.14)의 (d)는 탄소 구를 400배정도 확대한 단면 사진으로서 내부가 비어있는 형태가 아닌 꽉 차있는 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 탄소 구의 형태면에서 나누어 봤을 때 hollow sphere가 아닌 filled sphere임을 알 수 있다.

합성된 탄소 구의 실제 포함된 물질에 대한 성분 분석을 하기 위해 FE-SEM으로 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 실시하였다. EDS는 전자 빔이 재료에 부딪히게 되면서 나오게 되는 전자, 이온, 특정 X선을 방출하게 되는데 이때 나오는 특정 X선을 감지해 화면에 표시하게 된다. 물질의 고유 값을 뜻하는 특정 X선을 통해서 물질들의 값과 비교해 물질의 종류를 유추해 낼 수 있다. Fig.15는 탄소 구를 다양한 부분에서 측정한 EDS 사진이다. 탄소 구내에는 탄소 소스 물질로 사용된 규소와 황 분말, 탄소 분말이 포함되었음을 알 수 있다. 약간의 조성 차이가 존재하긴 하지만 표면뿐만 아니라 내부까지도 원소들의atomic percent가 균일하게 포함되어 있음이 확인되었다. 합성된 탄소 구의 성분비는 Table.1에 나타나 있듯이 탄소 56 atomic %, 산소 17 atomic %, 황 14 atomic %, 질소 7atomic%, 규소 5 atomic % 등으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 성분비도 역시 용도에 따라 소스 물질 함유량에 의해 제어할 수 있다.



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig.14 탄소구의 현미경 및 SEM 사진

- (a) 현미경 50배 표면 사진
- (b) 150배 표면 사진
- (c) 500배 표면 사진
- (d) 400배 단면 사진

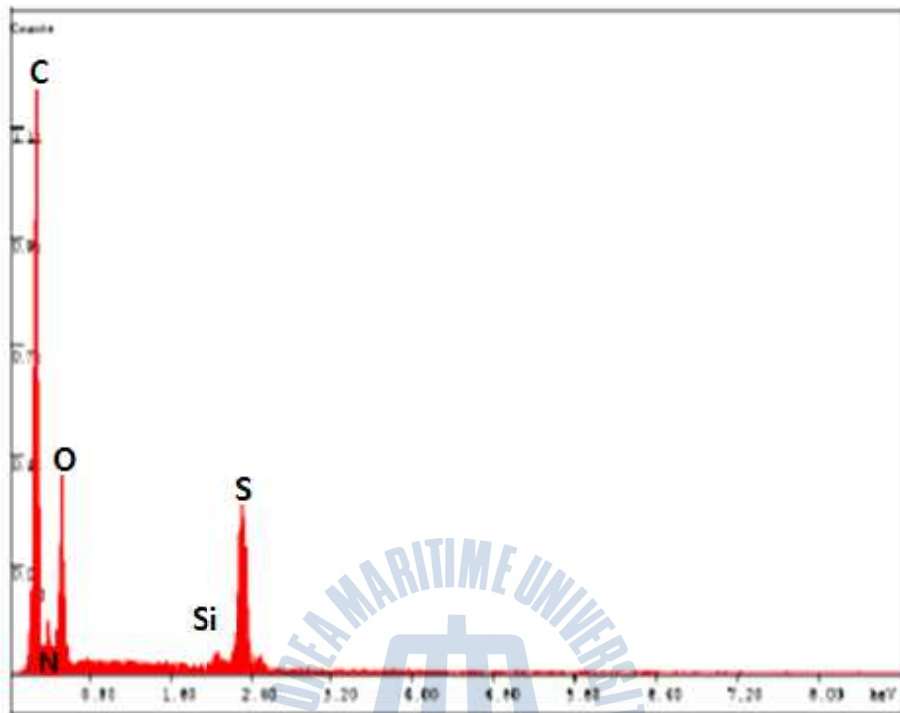


Fig. 15 탄소 구의 EDS 분석

Element	At%
C	56.00
O	17.01
S	14.16
N	7.06
Si	5.02

Table.1 탄소 구의 EDS 분석 결과

3.2. CL(Cathodoluminescence)

발광은 물질이 열에너지나 빛에너지, 전자파를 받아서 여기 되어서 에너지로 특정 파장의 빛을 방출하는 현상을 뜻한다. 여기서 발광은 두 가지로 나누어 볼 수 있는데 형광(Fluorescence)과 인광(Phosphorescence)이다. 형광은 물질이 외부에서 에너지를 받아 발광하여 곧바로 발광이 소멸되는 것을 뜻하고 인광은 에너지를 받아 발광하고 시간이 흘러도 빛을 내는 현상이다. 이 현상은 소멸하기 위한 전자가 다른 복사선에 의해 바닥 준위에서 들뜬 준위로 다시 올라가기 때문에 일어나는 현상이다.(Fig.16)

여기를 시키기 위한 에너지 종류에 따라 형광 방식을 분류해 볼 수 있다. 레이저나 PDP 등 빛의 쏘임에 의해 발광하는 '광 발광(Photoluminescence)', CRT등 전자 빔에 의한 충돌에 의한 '음극선 발광(Cathodoluminescence)', LED와 OLED 등의 전계 작용에 의한 '전계발광(Electroluminescence)', 기체 방전등 방전현상에 의한 '전기 발광(Electric luminescence)'가 존재한다.

CL은 전자 빔을 반도체 시료에 조사하면 전자 - 정공 쌍이 재결합하면서 여기(excited)된 전자가 기저로 내려올 때 나오는 빛을 검출하여 소자 광학적 특성을 비롯하여 다양한 물성 정보를 얻을 수 있는 분석 방법이다. 물질 내부의 결정 결함을 관찰하는 CL방법으로 미세한 영역의 물성 평가, 구조의 관찰, 재료의 결함, 불순물 평가를 할 수 있다.

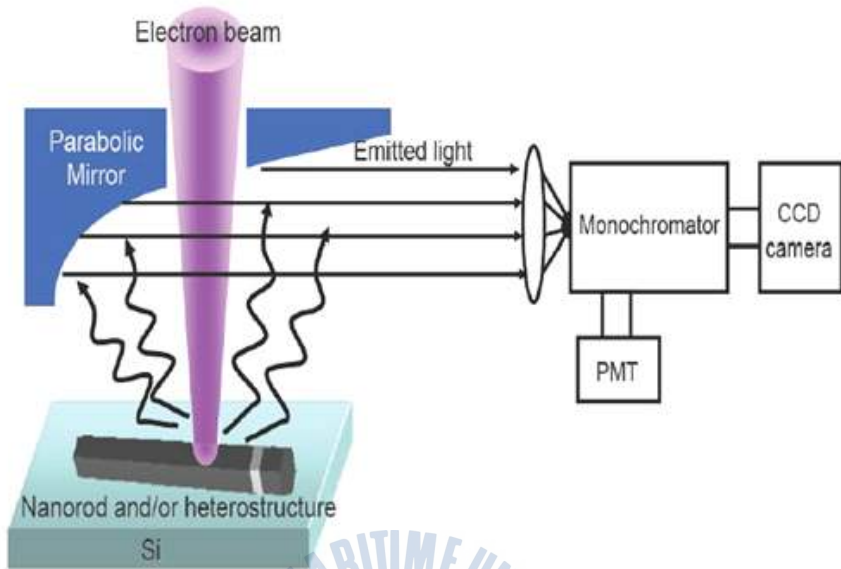


Fig.16 CL의 반응 원리

발광특성을 분석할 수 있는 장비인 CL은 여기 원으로 전자 빔을 활용하기 때문에 여기 에너지가 큰 경우에도 사용할 수 있고 공간해상도가 100nm 이하를 가질 뿐만 아니라 SEM 이미지도 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 보통 여기 원을 레이저로 사용하는 PL과 비교가 될 수 있는데 공간해상도가 1 μ m로 물질의 전반적인 발광 특성을 연구할 수는 있지만 세부적인 물질의 발광에는 부적합하다. 그러므로 본 연구에서 발광 특성을 세부적으로 이해하기 위해 CL장비를 사용하여 탄소 구의 발광을 분석하였다.

(Fig.17)은 CL을 이용하여 표면 이미지를 얻은 모습으로 앞서 FE-SEM과 유사하게 탄소 구의 표면이 깨끗한 mirror like한 모습을 볼 수 있다. (Fig.18)은 과장 영역에 따른 CL 발광 이미지를 나타내는 사진이다. 탄소 구의 표면 전반적인 부분에서 가시광 영역의 발광을 관찰할 수 있다. 발광 영역이 400~ 500nm일 때 선명하게 발광을 하고 그 이외의 영역에서

는 발광의 정도가 낮음을 확인할 수 있었다.

(Fig.19)는 상온에서 측정된 탄소 구의 CL 스펙트럼이다. (Fig.18)에서 확인했던 것과 같은 형태로 탄소 구는 가시광 발광 특성을 보였고 약 500nm에서 CL의 최고점을 가짐을 확인할 수 있었다. 합성된 구들은 거의 동일한 물질의 구성비를 가지고 있기 때문에 CL 스펙트럼 또한 유사한 형태를 보였다.



Fig.17 탄소 구의 CL 이미지

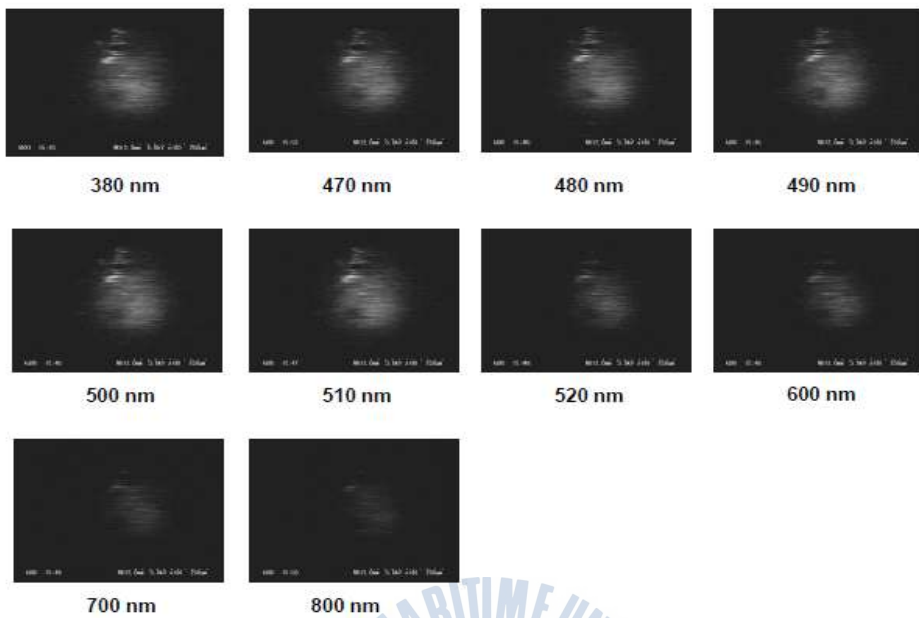


Fig.18 파장 영역에 따른 탄소 구의 발광 이미지

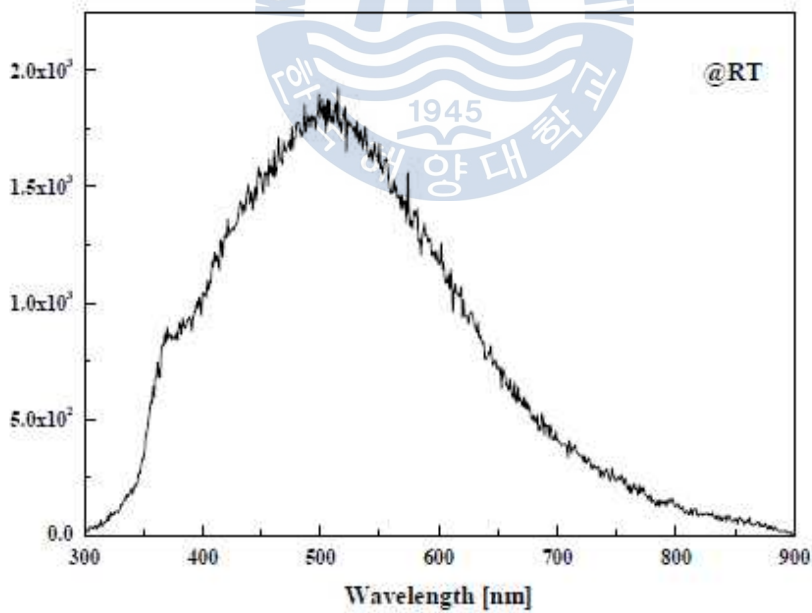


Fig.19 탄소 구의 CL 스펙트럼

3.3. TEM(Transmission Electron Microscopy)

TEM(Transmission electron microscopy)는 얇게 자른 시료 내부를 투과한 전자를 이용하여서 형광관에 고 배율의 영상을 형성해 내는 현미경이다. 투과 현미경의 광원은 높은 진공 상태(1×10^{-4} Torr)이상에서 고속으로 가속되는 전자선을 사용한다. 필라멘트에서 나온 전자를 가속화하여 양극의 구멍을 빠져 나온 전자 빔을 얇게 자른 시편에 통과하여 상을 얻어내고 대물렌즈, 중간렌즈, 투영렌즈를 거쳐 영상을 형광관에 처리하고 카메라로 찍는다. 광원의 분해능이 우수한 특성을 가지기 때문에 미세조직을 자세히 관찰 할 수 있다. TEM은 음전하를 띠는 전자를 사용해 X선이나 전자파에 민감하게 반응하게 되므로 회절 모양을 분석하여 국부적인 원자배열도 분석할 수 있다. TEM의 기능적 측면을 다시 한 번 살펴보면 우수한 분해능을 이용해 시편을 100만배 확대시켜서 형상, 크기, 조직 내에 존재하는 결함을 선명하게 확인할 수 있다. 또한 시료를 구성하는 원소 물질을 알아낼 수 있고 함량 측면에서도 분석해 낼 수 있다. 마지막으로 회절 법을 이용해 부피가 작은 시료의 결정 구조라던지 방위 관계를 분석한다.

TEM의 구성 부분을 나누어 보면 전자 총 부분, 전자 렌즈 부분, 시료 부분, 영상 시스템 부분, 기록 시스템 부분으로 나누어진다. 1차 영상은 대물렌즈를 통해서 형성되게 되고 많은 렌즈들이 1차 영상을 점차 확대해서 형광관에 최종영상을 형성시킨다. 그렇기 때문에 대물렌즈의 질이 좋아야 영상의 품질도 좋아지게 된다.(Fig.20)

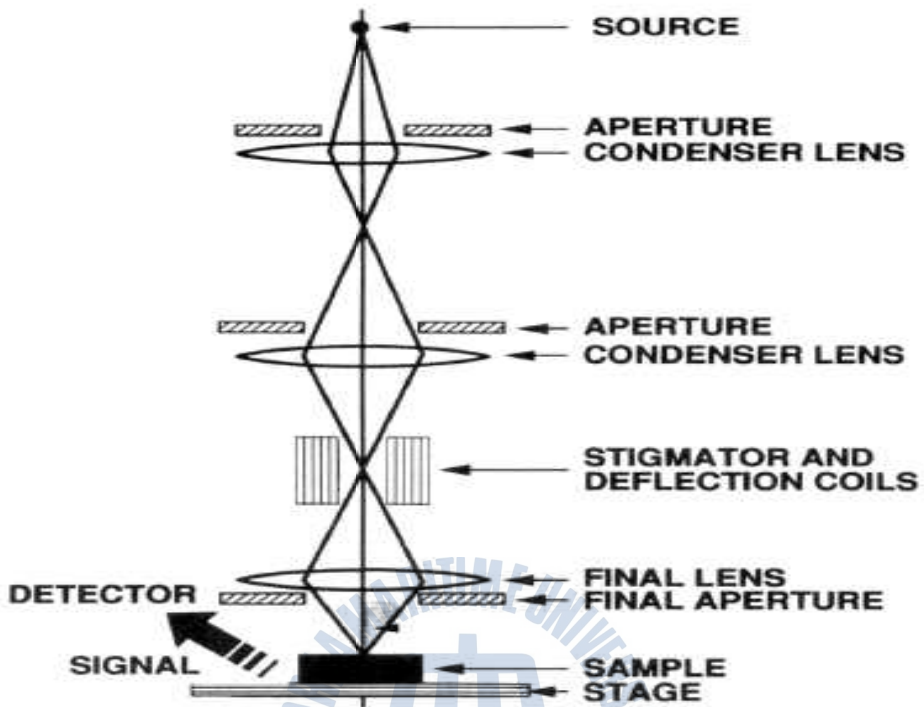


Fig.20 주사 전자 현미경의 내부 구조

TEM을 이용한 구조 분석 측면에서 관찰 할 수 있는 것은 크게 세 가지로 첫 번째 시료의 조직을 100만 배 이상으로 확대시켜서 형상, 크기, 조직 내의 결함을 관찰 할 수 있고 두 번째, 전자 회절 법을 이용해 작은 부피를 지닌 시료의 결정구조와 방위관계를 파악할 수 있다. 세 번째로는 시료의 구성 원소와 함량 비를 정량적인 측면에서 분석할 수 있다. 합성된 탄소 구는 전자 회절 법을 이용해 결정구조를 분석해보았다.

TEM에서 전자 회절 도형과 이미지는 서로 실공간과 역공간으로서 푸리에 변환을 통해 얻어낼 수 있다. 고분해능 이미지를 통해 푸리에 변환을 하면 전자 회절 도형이 나오게 된다. 전자 회절 도형의 형태에 따라 결정구조를 분류해 볼 수 있는데 이는 (Fig.21)과 같다.[86]

(a)는 환 도형모양을 띠는 고리 패턴을 가지는 경우이다. 이 경우의 물질은 비정질을 뜻한다. (b)는 점 도형 모양으로 점 패턴을 가지는 경우로 단결정질의 물질을 뜻한다. (c)는 환 도형 모양을 가지고 있는 선명한 고리 패턴으로 다결정 질을 뜻한다. (d)는 원반 도형 모양으로 단결정질을 의미한다. 이와 같이 시편의 결정정도에 따라 모양과 규칙성의 정도가 다른 회절 패턴을 얻어낼 수 있다. 또한 같은 결정질 시편이라도 분석 영역과 전자빔의 주입 모드에 따라 다른 회절 패턴을 얻는다.

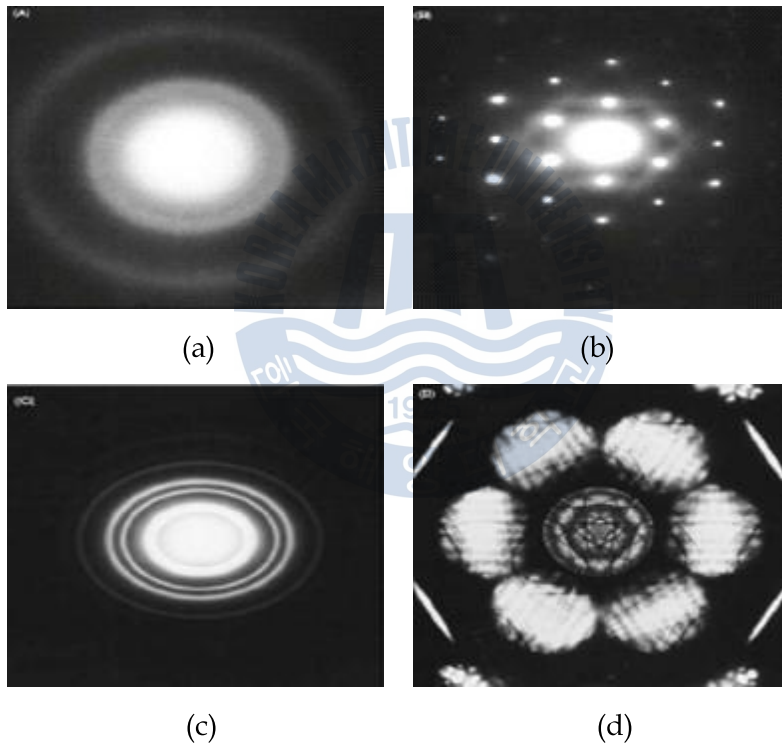
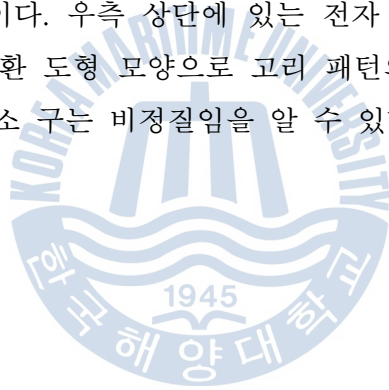


Fig.21 결정 정도에 따른 TEM 회절패턴[86]

TEM에서 이미지를 형성할 때 명시야상(Bright Field Image)과 암시야상(Dark Field Image)을 사용한다. 명시야상은 보통 TEM 측정시 많이 사용하는 방법으로 회절패턴이 형성되는 높이에 위치한 objective aperture에 의해서 투과된 전자빔으로 이미지를 만들어내는 방법이다. 시편에 산란되는 전자빔의 양에 의해 이미지의 대조가 이루어지는데 그러므로 많은 전자가 산란된다면 어둡게 될 것이다. 암시야상은 objective aperture를 통해 투과된 전자빔을 차단하고 회절된 전자빔으로 이미지를 형성하는 방법으로 보통 전위 결함이나 적층 결함을 분석할 때 유용하다. (Fig.22)는 시료를 FIB(Focussed Ion beam)을 사용해 시편을 준비한 후 전자빔을 집속하기 전의 TEM 명시야상이다. (Fig.23)은 탄소 구를 고배율 전자현미경(JEM-2100(HR), JEOL LTD.(Japan))을 이용해 관찰한 HRTEM 사진과 전자 회절 도형이다. 우측 상단에 있는 전자 회절 도형은 결정의 원자 점이 보이지 않고 환 도형 모양으로 고리 패턴의 형상을 띠는 것으로 보았을 때 합성된 탄소 구는 비정질임을 알 수 있다.



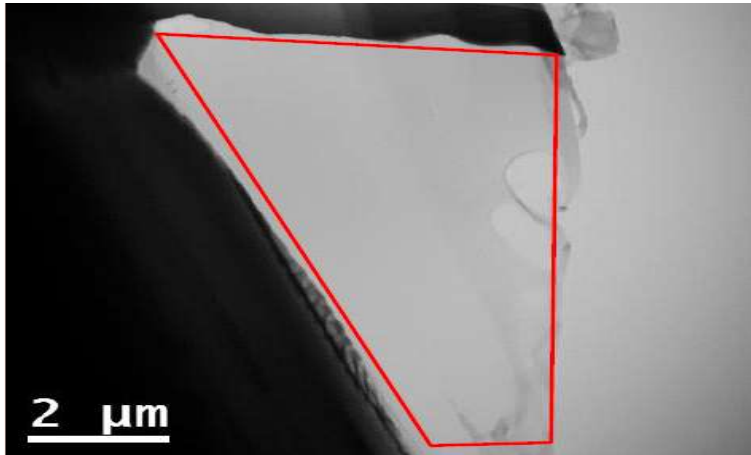


Fig.22 FIB를 이용한 탄소 구 시편의 TEM사진

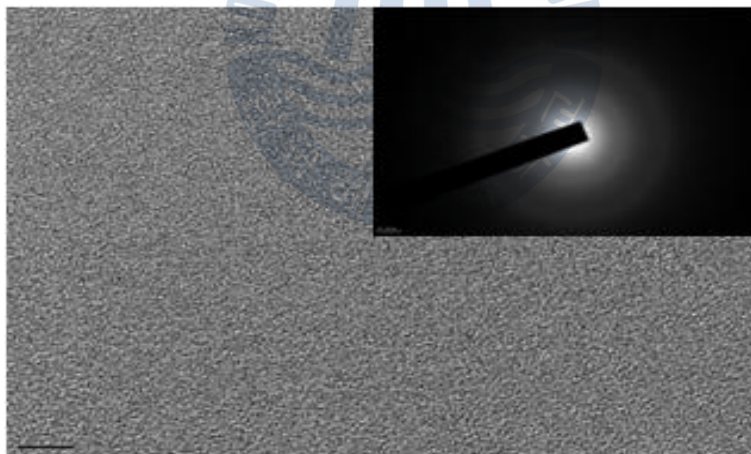


Fig.23 탄소 구의 HRTEM 사진과 전자 회절 도형

3.4. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)라고 불리는 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)는 X-ray를 이용해 시편에다가 쏘아주게 되면 생기는 photoelectron을 분석하는 방법으로 고체 표면의 구성원소나 화학결합 상태에 대해서 알아낼 수 있다. 핵 주위를 맴돌고 있는 전자를 떼어내려면 강한 진동수를 가지는 x-ray가 필요한데 x-ray는 10^{18} Hz의 진동수를 가진다. 이에 의해 방출되는 전자는 photoelectron이라고 한다.(Fig.24)

Photoelectron을 감지하면 운동 에너지를 얻어낼 수 있는데 x-ray에서 나오는 E의 값은 정해져 있고, 일함수(work function)는 무시할 수 있는 값이기 때문에 XPS 분석을 통하면 전자가 고유하게 가지고 있는 binding 에너지를 구할 수 있다. 모든 원소들은 각각 특징적인 에너지 준위를 가지고 있기 때문에 시료의 구성 원소를 알아 낼 수 있다. 전자의 결합에너지 E_b 는 x선의 에너지 $h\nu$ 에서 방출된 광전자의 에너지와 일함수 W_f 를 빼 값이 되게 된다. 광자의 에너지를 선택할 수 있고 일함수도 측정 할 수 있기 때문에 위의 식을 통해서 전자의 고유의 결합에너지를 찾을 수 있다.

$$E_b = h\nu - E_{kin} - W_f$$

XPS는 Charge의 영향이 적어서 절연체 시료도 분석이 용이하다는 장점을 가진다. X선을 사용해 분석을 하기 때문에 시료 손상이 적고 정량적인 분석과, 화학 상태 분석이 가능하다. 또한 이온 스퍼터링과 각도 분해법으로 비파괴 깊이 방향의 분석이 가능하다는 점이 있다.

XPS 장치는 초고진공(10^{-10} mbar)을 요구하는데 이는 실제 시료 표면에 한 분자 층을 형성하는데 시간이 1초도 걸리지 않기 때문이다. 초고진공에서는 한 분자 층을 형성하는데 2시간이 걸리기 때문에 표면을 제대로 분석하려면 초고진공의 환경에서 측정을 해야 한다. 또한 XPS의 x-ray는 1cm^2 의 상대적으로 넓은 영역을 쏘기 때문에 수평적인 해상도가 좋지 못해 국부적인 부분은 확인을 하지 못한다.

XPS의 응용분야는 표면, 계면 상태를 정확하게 파악할 수 있고 금속재료의 표면 산화상태, 내식성에 대한 구조적인 분석도 할 수 있다. 또한 금속 표면에서 가스의 흡착과 탈착에 대한 정보뿐만 아니라 고분자 복합재료에 대한 분야도 응용 가능하다.

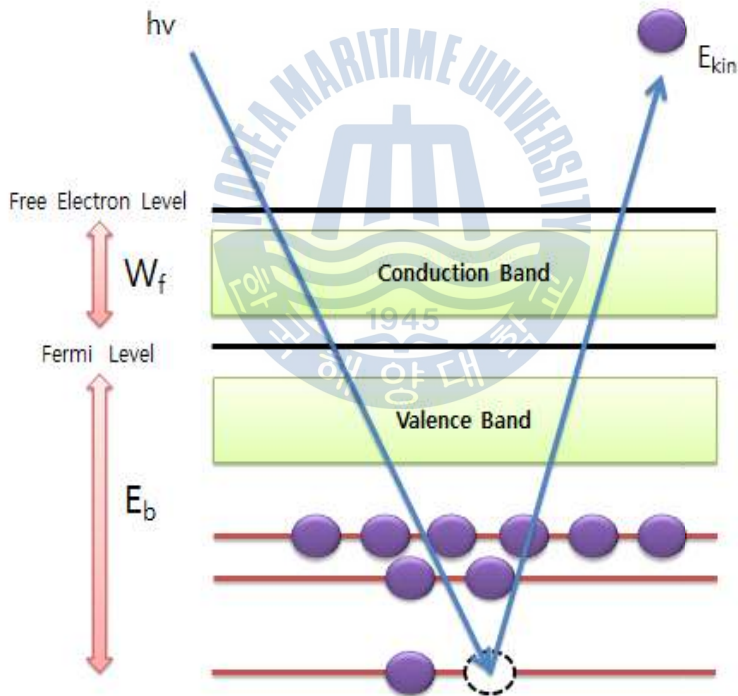


Fig.24 XPS의 원리

탄소 구의 구성 성분을 알아보기 위해 XPS 측정을 해보았다. (Fig.25)는 탄소 구를 XPS로 분석한 전형적인 스펙트럼의 모습을 보여준다. 보통 합성 물질의 구성 원소의 종류를 알아보기 위해서는 한정된 구역의 에너지를 측정하는 것이 아니라 전 에너지 영역을 측정을 한다. 이를 survey 또는 wide scan 방법이라고 얘기를 한다. (Fig.25)는 탄소 구를 wide scan으로 분석한 XPS 스펙트럼이다. X 축에 존재하는 결합 에너지로부터 탄소 구를 구성하고 있는 원소들의 성분을 알 수 있다. 앞의 EDS 결과와도 비슷하게 탄소 구는 탄소, 황, 규소, 산소 등의 물질을 포함하고 있다는 결과가 나왔다. 하지만 질소 원자가 검출되지 않았는데 이는 탄소 구의 합성 과정에서 암모니아 기체가 충분히 열분해 하지 못한 경우도 있고 열분해 후 합성이 되었다고 하더라도 탄소 구의 조성에 있어서 불균일한 특성을 가지기 때문에 이런 결과가 나온 것으로 생각된다. 이 스펙트럼에서 탄소 구는 표 2에서도 볼 수 있듯이 탄소(C) 65.9 atomic%, 산소(O) 24.01 atomic%, 황(S) 1.28 atomic%, 규소(Si) 8.82 atomic%의 조성비를 가짐을 알 수 있다.

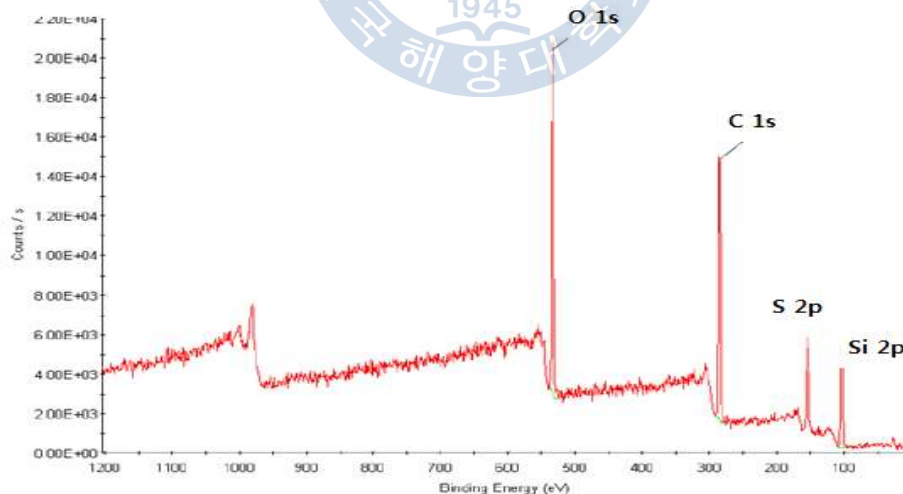


Fig.25 탄소 구의 XPS 스펙트럼

Table.2 탄소 구의 XPS 구성 성분

Name	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	At. %	SF
C 1s	290.9	284.6	281.3	2705	1.51	5507.84	65.9	1
O 1s	536.6	532.35	528.2	230008	2.04	5555.58	24.01	2.93
S 2p	171.02	167.13	164.7	76.43	1.58	182.02	1.28	1.67
Si 2p	106.2	101.44	98.1	272.99	1.68	620.93	8.82	0.817

(Fig.26)은 탄소 구 내부를 측정된 XPS 스펙트럼이다. 탄소 구는 구성 물질로 탄소, 산소, 황, 규소, 질소를 포함하고 있다. 하지만 불순물로서 불소와 칼슘이 추가 검출되었는데 이는 반응 가스로 사용이 된 질소 가스, 염소가스, 암모니아 가스 등에 포함된 소량의 불순물에 의한 것으로 보인다. 또한 (Fig.25)의 측정에 사용된 구보다 작은 크기의 구의 측정함으로써 내부와 외부와의 성분 차가 미세하게 난 것으로 보인다. (Table.2)는 탄소 구 내부 부분의 XPS 구성 성분을 나타낸다.

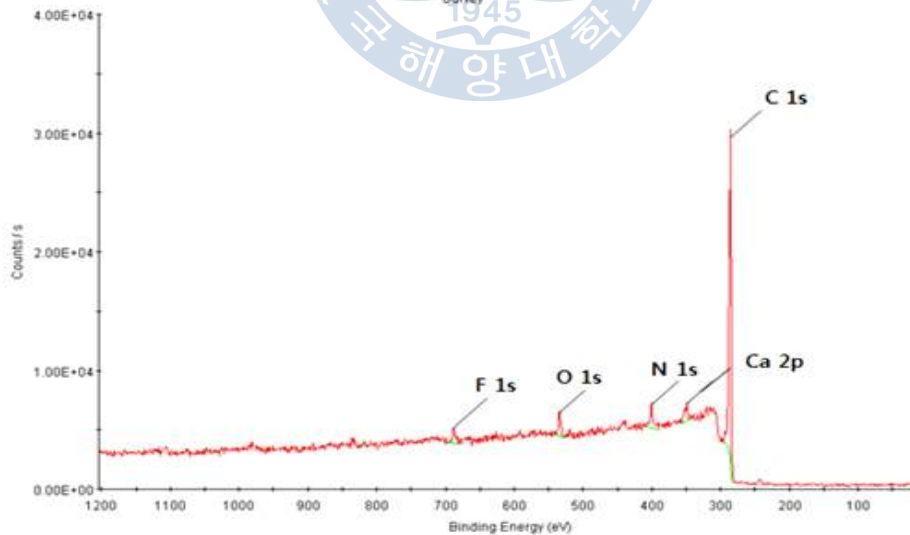


Fig. 26 탄소 구 내부의 XPS 스펙트럼

Table 3 탄소 구 내부의 XPS 구성 성분

Name	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	At. %	SF
C 1s	290.8	284.6	281.5	3610.03	1.73	7427.49	85.99	1
Ca 2p	354.9	347.82	345.4	134.45	2.14	598.29	1.38	5.07
F 1s	691.01	686.19	682.7	209.3	2.25	759.38	2.2	4.43
N 1s	404.4	399.21	395.7	201.34	2.64	591.81	3.9	1.8
O 1s	537.4	532.82	528.4	319.17	3.33	1282.04	5.36	2.93
S 2p	165.9	162.96	160.3	32.58	0.91	64.81	0.44	1.67
Si 2p	105.8	103.61	99.09	15.42	0.12	52.77	0.73	0.817



제 4장 결론

본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법을 사용하여 탄소 마이크로 구를 합성하였다. 소스 물질로는 그래파이트 보트에 담겨진 Ga, Al 등을 사용하였고 가스 물질로는 암모니아 가스, 염소 가스, 수송 가스 물질로는 질소 가스를 사용하였다. 그리고 반응관 가열 부분을 반응 영역과 성장 영역인 두 부분으로 나누어서 제 1 가열영역은 850도, 제 2 가열영역은 1090도의 온도를 유지하도록 만들어 주었다. 소스 물질과 염소 가스는 반응 영역에, 기판은 성장 영역에 위치시키게 된다. 질소 가스는 5000scm, 염소 가스는 80scm, 암모니아 가스는 2000scm으로 공급되며 반응 시간은 제 1 가열영역에서는 1시간 30분, 제 2 가열 영역에서는 3시간 동안 총 4시간 30분 동안 성장하였다.

탄소 구가 합성된 것은 에피 성장 과정 중에 배양관과 같이 흠이 파져 있는 공간에서 가스 간의 흡착 반응에 의해 구 물질이 합성된 것으로 보인다. 제 1 가열 영역에서 주로 염소 가스는 그래파이트 보트의 탄소 물질과 반응해 탄소 클로라이드와 같은 형태를 만들게 되고 이 반응물이 제 2 가열 영역에서 암모니아 가스와 반응해 탄소 마이크로 구로 합성된 것으로 추정된다.

탄소 마이크로 구의 SEM 측정 결과 300um의 지름을 가지고 mirror-like한 표면을 가지는 완전한 구형 모양을 가짐을 알 수 있었다. EDS 결과를 통해 탄소 56 at%, 산소 17 at%, 황 14 at%, 질소 7 at%, 규소 5 at%로 구성되어 있었다. 표면 외부와 내부간의 구성 성분간의 미세한 오차는 존재했지만 거의 유사한 비율로 탄소 구가 합성되었다. TEM 분석을 통해 탄소 구가 비정질임을 알 수 있었고 CL 측정을 통해 500nm의 가시광 영역의 발광 영역을 가짐을 알 수 있었다.

LED 에피 층을 형성하는 과정에서 합성된 탄소 구는 여러 번의 LED 구조 성장을 위한 에피 성장 과정 실험에서도 관찰되었다. 이를 통해서 혼합 소스 HVPE 방법을 통해 탄소 구를 합성하는 방법이 재현성을 가짐

을 알 수 있었다.

현재 탄소 구는 높은 표면적, 열적 안정성, 낮은 밀도 등의 특징으로 배터리, 커패시터, 연료전지 등 현재 다양한 분야에서 사용이 되고 있다. 본 연구에서 제안하는 HVPE 방법을 사용하여 단순히 탄소 구를 제작하는 것뿐만 아니라 제 2원소 물질의 첨가를 통한 새로운 용도로의 기능을 가지는 탄소 구의 응용을 기대해본다.



제 5장 Further Work

탄소 구 합성에 있어서 재현성을 토대로 하여 본 연구에서 더 나아가 탄소 구를 합성할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

탄소 구의 구성 원소로는 그래파이트 보트의 원소로 나온 탄소뿐만 아니라 제 2의 원소가 추가 검출되었다. 이를 토대로 탄소 구를 합성하기 위한 소스 물질로서는 그래파이트 보트에 흑연 분말, 제 2의 원소로서는 필요에 따라 S, Si, Al 등을 첨가하는 것을 제안한다.

가스 물질로서는 소스 물질과 반응할 수 있는 염소 가스, 성장 영역에 흐르는 암모니아 가스, 수송 가스로서는 질소 가스를 사용할 수 있다. 첨가하고자 하는 제 2 원소의 종류에 따라 다른 반응 기체도 사용될 수 있을 것이다. 염소 기체가 소스 물질과 반응해 탄소 클로라이드 형태의 반응물을 만들게 되고 암모니아 기체와 반응해 탄소 구를 합성하게 된다는 메커니즘은 동일하다.

탄소 구의 합성 영역에 있어서는 탄소 구가 에피 부분의 흠에서 발견된 것을 토대로 하여 탄소 구를 합성하는 기관은 흑연으로 제작되고 특수 드릴을 통해 반원 형태의 흠을 가지고 있도록 제작하는 것을 제안한다. 배양 판의 크기에 따라서 탄소 구의 개수를 늘리거나 줄일 수도 있을 뿐만 아니라 흠의 크기를 늘이거나 줄여서 탄소 구의 크기도 제어할 수 있을 것이다. (Fig.27)은 배양 판의 평면도와 부분 단면도의 모습을 나타낸다.

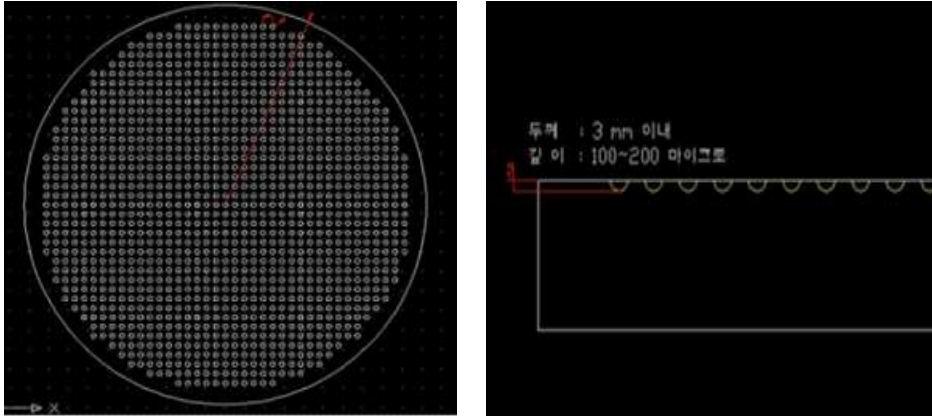


Fig.27 배양 판의 평면도와 부분 단면도

또한 반응기(Reactor)의 구조에 있어서도 2개의 가열 영역으로 나누어 소스 물질과 염소 가스가 반응하는 영역, 탄소구가 합성되는 영역으로 나눌 수 있는 장비를 제안한다.(Fig.28)

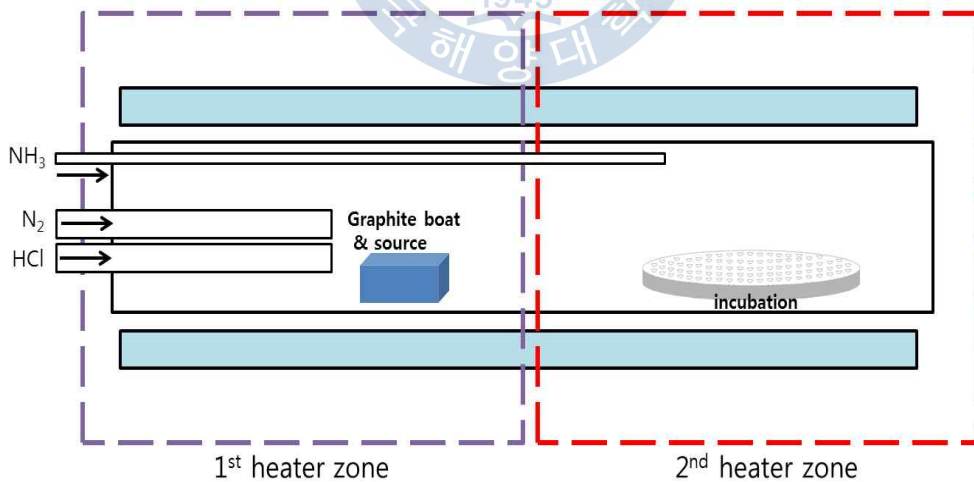


Fig.28 탄소 구 합성 장치 개략도

위의 방법은 소스 물질로서 탄소뿐만 아니라 필요에 따라 다양한 제 2 원소를 추가할 수 있을 뿐만 아니라 단일 물질로도 합성을 할 수 있다. 또한 탄소 구가 합성되는 배양 판의 크기를 조절하거나 탄소 구의 지름의 크기를 조절하여 대량으로 제작 할 수 있는 장점을 가진다. 위의 내용과 같이 제시한 방법을 토대로 합성 방법이 한정되어 있는 종래의 합성 방법에서 향후 다양한 조건을 가지는 탄소구로의 합성 방법으로 응용될 것을 기대해 본다.



참고 문헌

- [1] R.L. Van der Wal, T.M. Tich, V.E. Curtis, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11606.
- [2] Y.M. Shyu, F. Chau-Nan Hong, Diamond Relat. Mater. 101 (2001) 241.
- [3] M. Zhang, D.W. He, L. Ji, B.Q. Wei, D.H. Wu, X.Y. Zhang, Nanostruct. Mater. 10 (1998) 291.
- [4] T. Cabioch, E. Thune, M. Jaouen, Chem. Phys. Lett. 320 (2000) 202.
- [5] T. Cabioch, E. Thune, M. Jaouen, Phys. Rev. B 65 (2002) 132103.
- [6] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga, Nature 414 (2001) 506.
- [7] X.H. Chen, F.M. Deng, J.X. Wang, H.S. Yang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Chem. Phys. Lett. 336 (2001) 201.
- [8] X. Bing-she, New Carbon Mater. 23 (2008) 289.
- [9] D. Ugarte, Nature 359 (1992) 707.
- [10] A. de Heer, D. Walt, Ugarte, Chem. Phys. Lett. 207 (1993) 480.
- [11] Z.C. Kang, Z.L. Wang, Philos. Mag. B 73 (1996) 905.
- [12] Z.C. Kang, Z.L. Wang, J. Phys. Chem. B 100 (1996) 5163.
- [13] T. Stockli, J.-M. Bonard, A. Chatelain, Z.L. Wang, P. Stadelmann, Phys. Rev. B 57 (1998) 15599.
- [14] J. Du, Z. Liu, Z. Li, B. Han, Z. Sun, Y. Huang, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 178.
- [15] J. Du, Z. Liu, Z. Li, B. Han, Z. Sun, Y. Huang, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 178.
- [16] Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlanga, Neil J. Coville, Mater.Sci.Engineering, R 70(2010)1-28
- [17] J. Lahaye, F. Ehrburger-Dolle, Carbon 32 (1994) 1319
- [18] J. Lahaye, Carbon 30 (1992) 309

- [19] H.W. Kroto, K. McKay, *Nature* 331 (1988) 328
- [20] Z.C. Kang, Z.L.Wang, *Philos. Mag. B* 73(1996)905
- [21] A.Levesque, V.T. Binh, V. Semet, D.Guillot, R.Y.Fillit, M.C.Brookes, T.P.Nguyen, *Thin Solid Films* 464-465(2004)308
- [22] J.Qiu, Y.Li, Y.Wanga, C.Liang, T.Nakamura, *Carbon* 46(2008) 1523
- [23] X.Bing-she, *New Carbon Mater.*23(2008)289
- [24] V.G. Pol, J.M Calderon-Mereno, P.J.Chupas, R.E.Winans, P.Thiyagarajan, *Carbon* 47(2009)1050
- [25] J.Jang, H.Yoon, *Small* 1 (2005) 1195
- [26] T.W. Ebbesen, P.M.Ajayan, *Nature* 358(1992) 220
- [27] X. He, F. Wu, M. Zheng, *Diamond Relat. Mater.* 16(2007) 311
- [28] J. Qiu, Y.Li, Y. Wanga, C. Liang, T. Wang, D. Wang, *Carbon* 41(2003) 767
- [29] S.Kim, E.Shibata, R. Segiienko, T. Nakamura, *Carbon* 46(2008) 1523
- [30] Y. Ma, Z.Hu, K.Huo, Y.Lu, Y. Hu, Y. Liu, J. Hu, Y. Chen, *Carbon* 43(2005)1667
- [31] H. Okuno, E. Grivei, F. Fabry, T.M. Grunberger, J. Gonzalez-Aguilar, A. Palnichenko, L. Fulcheri, N. Probst, J-C. Charier, *Carbon* 42 (2004) 2543
- [32] G.M. Yang, Q. Xu, H.W.Tian, X. Wang, W.T. Zheng, *J. Phys. D: Appl, Phys*, 41(2008)195504
- [33] M. Bystrejewski, H. Lange, A. Huczko, P. Baranowski, H.-W. Hubers, T. Gemming, T. Pichler, B.Buchner, M.H. Rummeli, *J.Solid State Chem.* 181 (2008) 2796
- [34] N.G. Shang, T.Staedler, X.Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 103112
- [35] A. Yamada, G. Burkhard, Y. Tanabe, A.B. Sawaoka, *Carbon* 35 (1997) 1844
- [36] E.N.Nxumalo, V.O. Nyamori, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*

693(2008) 2942

[37]V.O. Nyamori, S.D. Mhlanga, N.J.Covile, J. Organomet. Chem 693(2008) 2205

[38]P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, Chem. Rev.102(2002) 3085

[39]H.-S.Qian, F.-M.Han, B. Zhang, T.-C.Guo, J.Yue, B.-X.Peng, Carbon 42(2004)761

[40] M. Aili, W. Xiaomin, L.Tianbao, L.Xuguang, X. Bingshe, Mater.Sci.Eng.A143(2007) 54

[41]X.Wang, J.Guo, X. Yang, B.Xu, Mater. Chem.Phys. 113(2009)821

[42]B.Y.Geng, J.Z.Ma, Q.B.Du, X.W.Liu, L.D.Zhang, Mater, Sci, Eng, A466 (2007)96

[43]W.Li, D.Chen, Z.Li, Y.Shi, Y.Wan, G. Wang. Z.Jiang, D. Zhao, Carbon 45 (2007) 1757

[44]H.Miguez, N. Tetreault, B. Hatton, S.M. Yang, D. Perovic, G.A. Ozin, Chem. Commun. (2002) 2736

[45]J.-Y.Miao, D.W.Hwang, C.Change, S.Lin, K.V.Narasimhulu, L. Hwang, carbon 12(2003) 1368

[46]A. Levesque, V.T. Binh, V. Semet, D. Guillot, R. Y. Fillit, M.D. Brookes, T.P. Nguyen, Thin Solid Films 464-465(2004)308

[47]C.He, N. Zhao, C.Shi, X.Du, J.Li, L. Cui, J. Alloys Compd. 425(2006)329

[48]S.M.C. Viera, C.A.Rego, P.R.Birkett, Diamond Relat Mater. 17 (2008) 100

[49]Z.Zhong, H.Chen, S.Tang, J.Ding, J.Lin Q.Hong, K.R.Tsai, Carbon 35(1997)1495

[50]P.Chen, H.B.Zhang, G.D.Lin, Q.Hong, K.R.Tesai, Carbon 35(1997)1495

[51]M.Sharon, K. Mukhopadhyay, K.Yase, S. Iijima, Y. Ando, X.Zhao,

Carbon 36(1998) 507

[52] S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, Science 265(1994) 507

[53] C.-H. Chien, P.-S. Wang, C.-H. Guang, H.-K. Lin, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu. Mater. Lett. 62(2008)1176

[54] V.G. Pol, M. Motiei, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, M. Yoshimura, Carbon 42 (2004) 111

[55] M. Washiyama, M. Sakai, M. Inagaki, Carbon 26 (1988) 303.

[56] Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel, Carbon 36 (1998) 937.

[57] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, Carbon 39 (2001) 2211.

[58] F.P. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang, P.K. Shen, J. Power Sources 177 (2008) 61.

[59] J.B. Joo, P. Kim, W. Kim, N.D. Kim, J. Yi, Curr. Appl. Chem. 8 (2008) 814.

[60] Q. Wang, F. Cao, Q. Chen, C. Chen, Mater. Lett. 59 (2005) 3738.

[61] B. Basavalingu, J.M. Calderon Moreno, K. Byrappa, Y.G. Gogotsi, M. Yoshimura, Carbon 39 (2001) 1763

[62] Y. Xie, Q. Huang, B. Huang, Carbon 47 (2009) 2292.

[63] V.G. Pol, J.M. Calderon-Mereno, P. Thiyagarajan, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 5691.

[64] V.G. Pol, J.M. Calderon-Mereno, P.J. Chupas, R.E. Winans, P. Thiyagarajan, Carbon 47 (2009) 1050.

[65] L. Xu, W. Zhange, Q. Yang, Y. Ding, W. Yu, Y. Qian, Carbon 43 (2005) 1090.

[66] B. Liu, D. Jia, Q. Meng, J. Rao, Carbon 45 (2007) 668.

- [67] B. Liu, D. Jia, Y. Shao, J. Rao, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 391.
- [68] J.B. Donnet, R.C. Bansai, M.J. Wang, *Carbon Black: Science and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
- [69] R. Alca´ntara, F.J.F. Madrigal, P. Lavela, J.L. Tirado, J.M.J. Mateos, C. Go´mez de Salazar, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *Carbon* 38 (2000) 1031.
- [70] F.P. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang, P.K. Shen, *J. Power Sources* 177 (2008) 61.
- [71] J.H. Kim, B. Fang, M. Kim, J.-S. Yu, *Catal. Today* 146 (2009) 25.
- [72] D. Yuan, J. Chen, J. Zeng, S. Tan, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1067
- [73] A. Levesque, V.T. Binh, V. Semet, D. Guillot, R.Y. Fillit, M.D. Brookes, T.P. Nguyen, *Thin Solid Films* 464 - 465 (2004) 308
- [74] N. Fleischer, M. Genut, A. Gorodnev, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 85 (2006) 27.
- [75] S.V. Pol, V.G. Pol, D. Sherman, A. Gedanken, *Green Chem.* 11 (2009) 448.
- [76] Y. Song, G. Zhai, G. Li, J. Shi, Q. Guo, L. Liu, *Carbon* 42 (2004) 1427
- [77] Z.C. Kang, Z.L. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 118 (1997) 215.
- [78] S.J. Son, X. Bai, S.B. Lee, *Drug Discov. Today* 12 (2007) 650.
- [79] S. Pathak, M.T. Greci, R.C. Kwong, K. Mercado, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, M.E. Thompson, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1985.
- [80] K.C. Mondal, L.M. Cele, M.J. Witcomb, N.J. Coville, *Catal. Commun.* 9 (2008) 494.

- [81] A. Deshmukh, S. Cerdan, N. Tyagi, N.J. Coville, Unpublished data
- [82] N. Ballav, A. Maity, M. Biswas, Mater. Chem. Phys. 87 (2004) 120.
- [83] Q. Yang, L. Wang, W. Xiang, J. Zhou, L. Deng, J. Li, Eur. Polym. J. 43 (2007) 1718.
- [84] Micheal L. Hitchman and Klavs F. Jensen, "Chemical Vapor Deposition", Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers(1993)
- [85] W. Seifert, G. Fitzl, E. Butter, J. Cryst. Growth 1981, 52, 257
- [86] 김윤중, 투과전자현미경[TEM] 강의 1 ppt : "
http://zeus.nfec.go.kr/market/cafe/engineer/post/2719/download/1145;jsessionid=uogzbERtAxNGdLvM5Vusvm1xDx2CFHmxcdbLt3Nxr7BhrZIFqAXncye7RFNE6rZ8.zeus_was_servlet_engine1"

