

Characterization of carbon microspheres grown by HVPE

Chanmi Lee, Hunsoo Jeon, Minah Park, Chanbin Lee, Min Yang, Sam Nyung Yi, Hyung Soo Ahn[†], Suck-Whan Kim*, Young Moon Yu**, Keesam Shin***, Jong Seong Bae****, Hyo Suk Lee***** and Nobuhiko Sawaki*****

Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 606-791, Korea

**Department of Physics, Andong National University, Andong 760-749, Korea*

***LED-MCT R&BD Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea*

****School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*

*****Korea Busan Center, Korea Basic Science Institute, Busan 618-230, Korea*

******L&L Co., Ltd., Suwon 443-470, Korea*

******Department of Electrical and Electronics Engineering, AIT, Aichi 470-0392, Japan*

(Received February 5, 2015)

(Revised March 9, 2015)

(Accepted March 20, 2015)

Abstract The carbon microspheres of a core-shell type were grown by the method of mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The surface and the cross section of the carbon microsphere grown by a new method were observed by scanning electron microscope (SEM). The characteristics of the carbon microsphere were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and a high resolution-transmission electron microscope (HR-TEM). From these measurements, the diameters of carbon sphere were about few hundred micrometers. Furthermore, we show that the carbon microsphere of the core-shell type by mixed-source HVPE method can be grown successfully with the larger size than those of the existing one. This mixed-source HVPE method is proposed a new method for making of carbon microsphere.

Key words Carbon microsphere, HVPE, SEM, XPS, TEM

HVPE 방법에 의해 성장된 탄소 마이크로구의 특성

이찬미, 전현수, 박민아, 이찬빈, 양민, 이삼녕, 안형수[†], 김석환*, 유영문**, 신기삼***, 배종성****, 이효석*****,
Nobuhiko Sawaki*****

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 606-791

*안동대학교 물리학과, 안동, 760-749

**부경대학교 LED-MCT R&BD 센터, 부산, 608-737

***창원대학교 나노소재공학과, 창원, 641-773

****한국기초과학연구소, 부산센터, 부산, 608-737

***** (주)엘앤엔, 수원, 443-470

***** AIT 전기전자공학과, 아이치, 일본, 470-0392

(2015년 2월 5일 접수)

(2015년 3월 9일 심사완료)

(2015년 3월 20일 게재확정)

요약 혼합소스 HVPE 방법을 사용하여 탄소 마이크로구를 합성하였다. 소스 물질로는 그래파이트 보트에 담겨진 Ga, Al을 사용하였고 반응가스로 암모니아, 염산, 질소 가스를 사용하였다. 탄소 마이크로구의 합성은 1090°C에서 실시하였다. 질소 가스는 5000, 염산 가스는 80, 암모니아 가스는 2000 sccm으로 공급되며 반응 시간은 3시간으로 하였다. 탄소 마이크로구의 SEM 측정 결과 수백 μm 의 지름을 가지고 매끈한 표면을 가지는 완전한 구형 모양을 가짐을 알 수 있었다. XPS 결과 탄소 마이크로구의 내부는 탄소 71.78 wt%, 산소 15.37 wt%, 황 0.32 wt%, 규소 1.97 wt%로 구성되어 있었다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4781

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: ahnhs@kmou.ac.kr

또한 TEM 분석을 통해 탄소 마이크로구가 비정질임을 알 수 있었다. 탄소 마이크로구가 합성된 것은 에피 성장 과정 중에 배양판과 같이 홈이 파져 있는 공간에서 가스 간의 흡착 반응에 의해 탄소 마이크로구의 성분들이 합성된 것으로 판단된다.

1. 서 론

탄소 구(carbon sphere)는 구형 모양에 거의 유사하거나 구형 모양을 지니고 있는 탄소 물질을 뜻한다. 구의 크기나 형태 면에서 다양성에 따라 탄소 공[1], 탄소 구 [2-6], 탄소 비즈[7], 탄소 블랙[8], 탄소 양파[9-13], 메조포러스 마이크로구를 등으로 나눌 수 있다. 탄소 구는 높은 표면적, 열적 안정성, 고유의 전기적인 특성[14]이 있어 배터리, 오염물질 제거, 자성 데이터 저장 분야에 적용되고 있으며, 많은 연구자들에 의해 탄소 구의 제작 방법과 표면의 응용 가능성을 중심으로 다양한 종류의 구들이 제작되고 있다.

종래의 탄소 구의 합성방법으로는 크게 세 가지 정도로 나누어 볼 수 있다[15]. 첫 번째로는 아크 방전법으로서, 두 개의 탄소막대를 음극과 양극에 배치하고 직류 전원을 인가하면 전극 사이에서 방전이 일어나 다량의 전자가 양극으로 이동해 탄소막대와 충돌하게 된다. 그렇게 되면 양극의 탄소막대에서 떨어져 나온 탄소 덩어리들이 낮은 온도로 냉각되어 음극탄소 막대 표면에 응축되게 되면서 탄소구가 합성된다. 두 번째로는 레이저 증착법이다. 이 방법은 불활성 기체 분위기에서 레이저가 고온 반응기 안의 그래파이트 타겟을 증기화 시키게 된다. 증기화된 탄소는 냉각수가 흐르는 온도가 낮은 반응기 표면에서 입자형태로 응집하게 된다. 세 번째 방법은 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition)으로 휘발성인 탄소 소스를 고온의 반응기에서 분해시켜 비 휘발성 고체 탄소 물질로 전환시키는 방법이다.

한편, 기상증착방법의 일종인 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 성장법[16-20]은 질화물 반도체의 후막 성장에 주로 이용되고 있다. 특히 GaN의 성장의 경우 GaCl과 암모니아를 고온에서 반응하여 후막을 성장시키는 방법으로, 결정 성장 속도가 빠르고 결정성이 좋은 GaN를 성장시킨다는 장점이 있다. 내부 가스로는 염산, 암모니아를 사용하고 캐리어 가스로는 질소를 사용하고 있으나 이러한 HVPE 방법에서는 현재까지 탄소 구가 합성된 보고가 없는 것으로 조사되었다.

본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법[21-23]을 이용하여 처음으로 탄소 구를 합성하였다. 혼합소스 HVPE는 액상 성장방법(LPE: liquid phase epitaxy)으로부터 착안하여, 질화물 반도체를 성장시키는 방법이다. 이 방법은 소스 존을 따로 만들 필요가 없기 때문에 기존의 HVPE와는 달리 도핑 할 시에도 기존 구조를 사용할 수 있어

경제적인 장점이 있다. 또한 도핑 방법이 간단해 짐에 따라 조성 변화, 농도 조절이 다양해 응용분야가 넓어질 수 있다. 본 논문에서는 소스 물질로는 Ga, Al을 사용하였고, 반응가스로 암모니아 가스, 염산 가스, 수송가스로 질소 가스로 사용하였다. 합성된 탄소 마이크로구는 SEM(scanning electron microscopy), EDS(electron energy dispersive spectroscopy) 측정, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정 및 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 통해 탄소 마이크로구가 비정질의 탄소로 구성된 구임을 알 수 있었다.

2. 실 험

탄소 구를 합성하기 위해 사용된 장비는 수평형 HVPE 장비이며, 두 개의 가열영역을 가지는 반응기내에서는 소스 영역과 성장 영역으로 나누어지게 된다. 소스 영역에는 흑연 보트(graphite boat)에 Ga 소스와 Al 소스를 넣었으며, 소스영역의 온도는 850°C, 성장영역의 온도는 1095°C로 최적화를 시켰다. 가스 물질로는 소스 부분에 염산 가스 80 sccm, 성장 부분에 암모니아 가스 2000 sccm, 캐리어 가스인 질소 가스는 5000 sccm으로 공급하였으며 총 반응시간은 3시간으로 합성시켰다.

Fig. 1은 HVPE 장치의 개략도이다. 소스영역은 RF (radio frequency) 방식으로 온도를 조절할 수 있으며, 마이크로구의 합성 부분은 일반적인 hot-wall 퍼니스로 구성되어 있다. 소스는 흑연 보트에 염산 가스가 공급되어 합성된다. 각각의 가스 노즐에 의해 염산, 암모니아, 질소 가스 등을 공급할 수 있게 설계되어 있다. 탄소 구의 합성은 이러한 반응 소스들이 성장영역에서 기관상의 홈 즉, 배양판과 같은 홈에서 합성 되어 매우 안정된 탄소 마이크로구의 형태로 존재하였다.

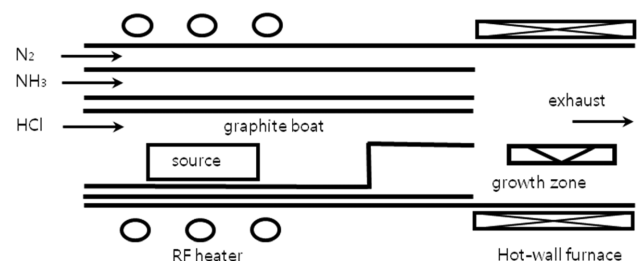


Fig. 1. Schematic diagram of mixed-source HVPE with the graphite boat.

3. 결과 및 토의

탄소 마이크로구의 합성단계는 3가지 단계로 해석하였다. 첫 번째, 소스 물질인 그래파이트 보트의 흑연 분말과 황, 규소 등의 불순물 등과 염산 가스가 고온에서 반응하여 1차 반응 물질을 만들어 내는 단계이다. 염산 가스의 양과 가스 반응 온도 등을 고려해야만 탄소 클로라이드로 전환 되는 효율을 높일 수 있기 때문에 반응 온도는 800~1000°C 사이의 온도를 유지된다. 두 번째, 고온에서 반응한 소스 가스와 염산 가스, 암모니아 가스 그리고 캐리어 가스인 질소가 흐르게 되면서 탄소 구가 형성되는 과정이다. 기판에 발생된 흠 즉, 배양판과 같은 흠의 부분에서 탄소 입자를 비롯한 여러 입자들의 응집화가 진행되면서 탄소 구가 합성된다. 탄소 구는 탄소 구의 가장자리의 dangling bond가 고온에서 분해된 탄소 원자를 가스상태에서 흡착 함으로서 탄소구의 크기가 형성되게 된다. 마지막으로, 탄소 구의 합성 반응을 모두 마친 가스는 캐리어 가스인 질소에 의해 배기부분으로 이동하게 된다. 이 반응 물질은 wet scrubber 내부에서 정화된 후 blower를 통해 외부로 배기된다. Fig. 2는 탄소 구의 합성 메커니즘에 대한 그림이다. Fig. 2(a)는 제 1 가열 영역에서 소스와 염산 가스가 반응하여 탄소 클로라이드 형태를 포함한 다양한 입자들이 제 2 가열 영역의 기판으로 옮겨지는 과정이며 Fig. 2(b)는 반응 기

체 입자들이 불균일 한 에피 층의 한 부분에 흡착되며, 흡착 부분으로부터 확산하여 입자 간의 응집이 시작되는 과정을 보여 주고 있다. Fig. 2(c)는 하나의 흠 안에서 서로 다른 크기의 island들이 형성되고 그 부분으로부터 확산현상이 일어나 작은 island가 큰 island로 커지는 과정이며, Fig. 2(d)는 하나의 클러스터 형태와 같이 임계 두께에 도달하기 까지 계속해서 입자와 입자간의 흡착현상이 일어나는 과정을 나타낸다. 최종적으로 수백 마이크로미터의 지름을 가지는 구형 모양으로의 합성되는 과정을 보여 주고 있다. Fig. 3은 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 합성시킨 탄소 구의 SEM 측정 사진이다. 합성된 탄소 구는 투명하고 완전한 구형에 가까운 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 3(a)는 약 190배 확대된 SEM 사진이며 직경이 200 μm 정도의 탄소 마이크로구들을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 탄소 구 내부의 중심 단면 사진으로서 내부가 비어있는 형태가 아닌 꽉 차있는 형태를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 탄소 구의 형태 면에서 나누어 봤을 때 hollow구가 아닌 core 구임을 알 수 있다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(b)의 중심 EDS 스펙트럼으로 탄소, 황, 질소, 산소, 규소 등의 원소가 검출되었다. EDS 결과 HVPE에 의하여 성장된 구는 탄소가 주 성분으로 구성되어 있는 탄소 마이크로구임을 알 수 있다. Fig. 4는 탄소 마이크로구를 고 배율 전자 현미경을 이용해 관찰한 BF-TEM 사진과 전자 회절 도

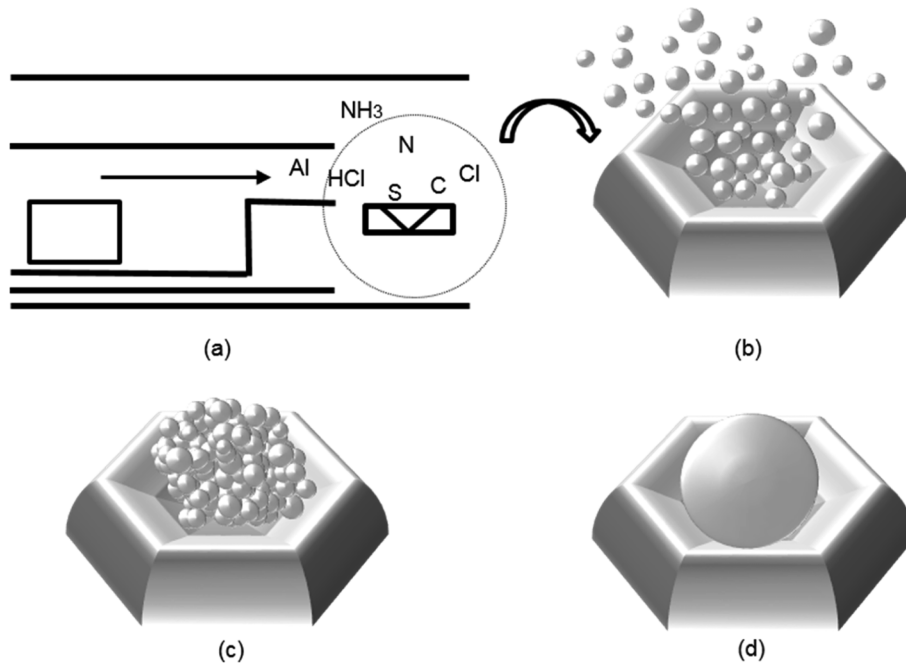


Fig. 2. Schematic diagrams for the growth mechanism of the carbon microsphere grown by mixed-source HVPE method. (a) Conventional HVPE system. Each source in graphite boat flows into the substrate region in gas phase. (b) Precursor adsorption process. The synthesis of between the source gases and the chemical compounds is made an adsorption progress favorably at one part of the non-uniformed epilayer on substrate surface. (c) Clusters synthesized on the substrate surface by an island shape such as hole or hill-ocks. (d) Islands of the big size formed by the deposited chemical compound cluster. Carbon microsphere synthesized with the size of micrometer diameter.

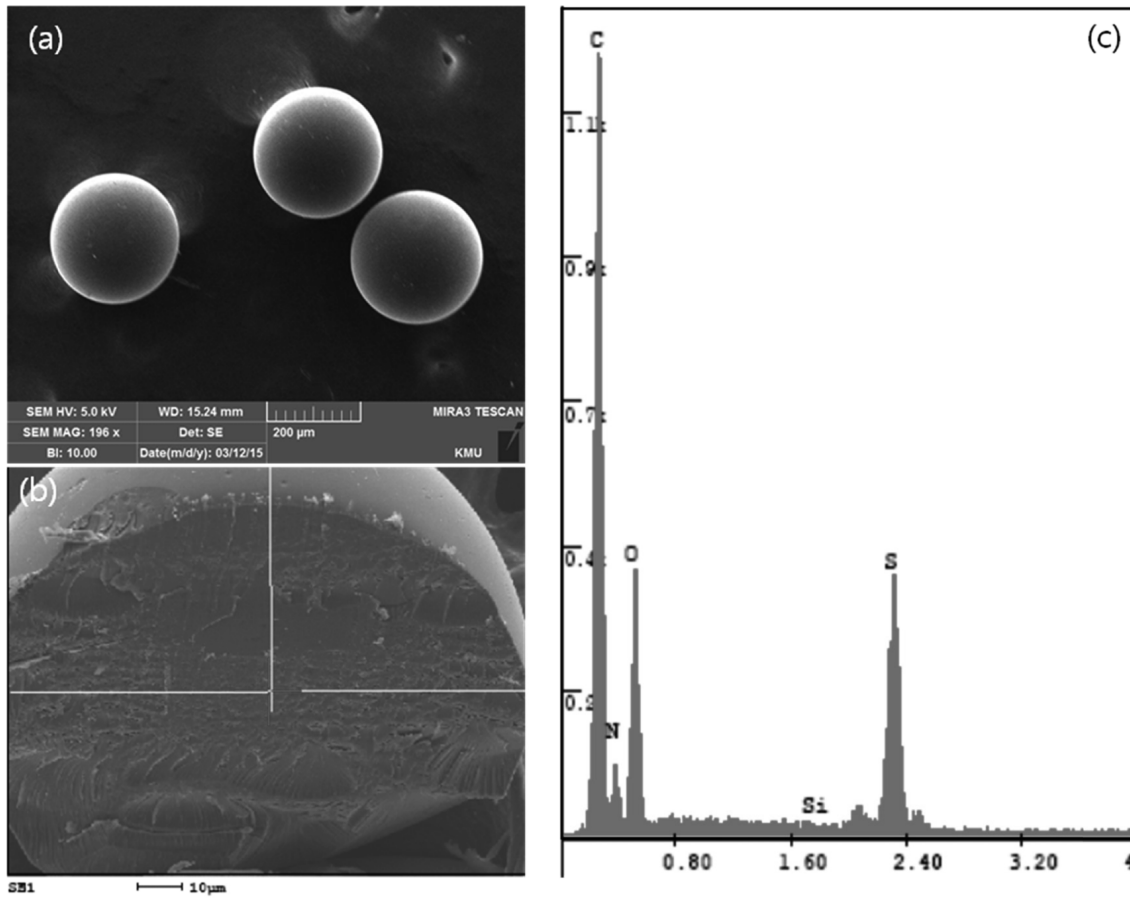


Fig. 3. Images of carbon microspheres grown by mixed-source HVPE method. (a) SEM images of carbon microspheres. (b) Cross-sectional SEM image of crashed carbon microsphere. (c) EDS spectrum of carbon microsphere.

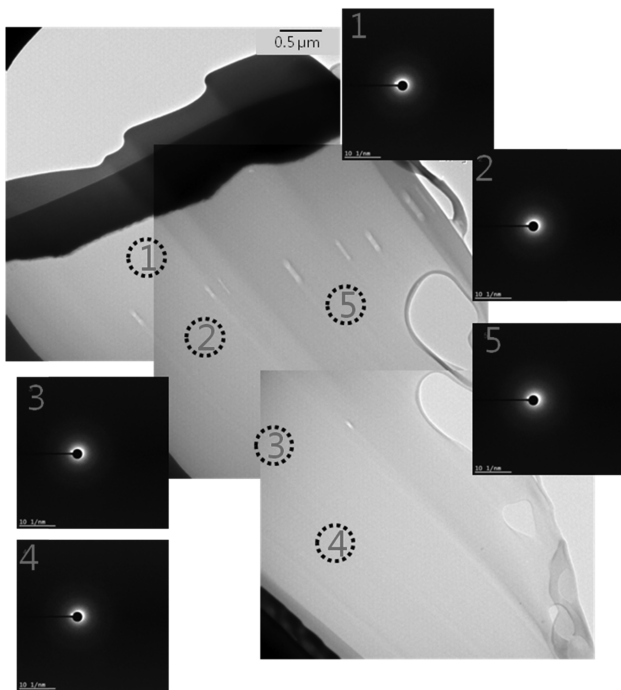


Fig. 4. BF-TEM image of carbon microsphere grown by HVPE.

회절 도형은 결정의 원자 점이 보이지 않고 환 도형 모양으로 고리 패턴의 형상을 띄는 것으로 봤을 때 합성된 탄소 구는 비정질임을 알 수 있다. Fig. 5는 탄소 마이크로구의 내부를 wide scan으로 분석한 XPS 스펙트럼이다. 탄소, 황, 규소, 산소 등의 물질을 포함하고 있다는 결과를 잘 보여주고 있다. 탄소 구의 내부는 탄소 71.78 wt%, 산소 15.37 wt%, 황 0.32 wt%, 규소 1.97 wt%의 조성비를 가지는 것으로 확인되었다. 탄소 마이크로구 표면에서도 유사한 결과가 얻어졌으며, 특히 표면에서는 질소 원자가 검출되지 않았다. 그 이유는 암모니아 기체가 충분히 열분해 하지 못한 경우가 있으며, 열분해 후 합성되었다 하더라도 탄소 구의 조성이 불균일 하기 때문에 표면에서 질소 원자가 검출되지 않은 것으로 판단된다. 탄소 구 내부와 관련된 분석에 있어서는 불소와 칼슘 원자가 추가 검출되었는데, 이는 반응 가스로 사용된 염소 가스, 암모니아 가스 등에서 포함된 소량의 불순물에서 나온 것으로 판단된다. 또한 흑연 보트 내의 금속 Ga과 Al은 대부분 기관 위에 AlGa₃N을 형성하는데 소모되어 탄소 구의 형성에는 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

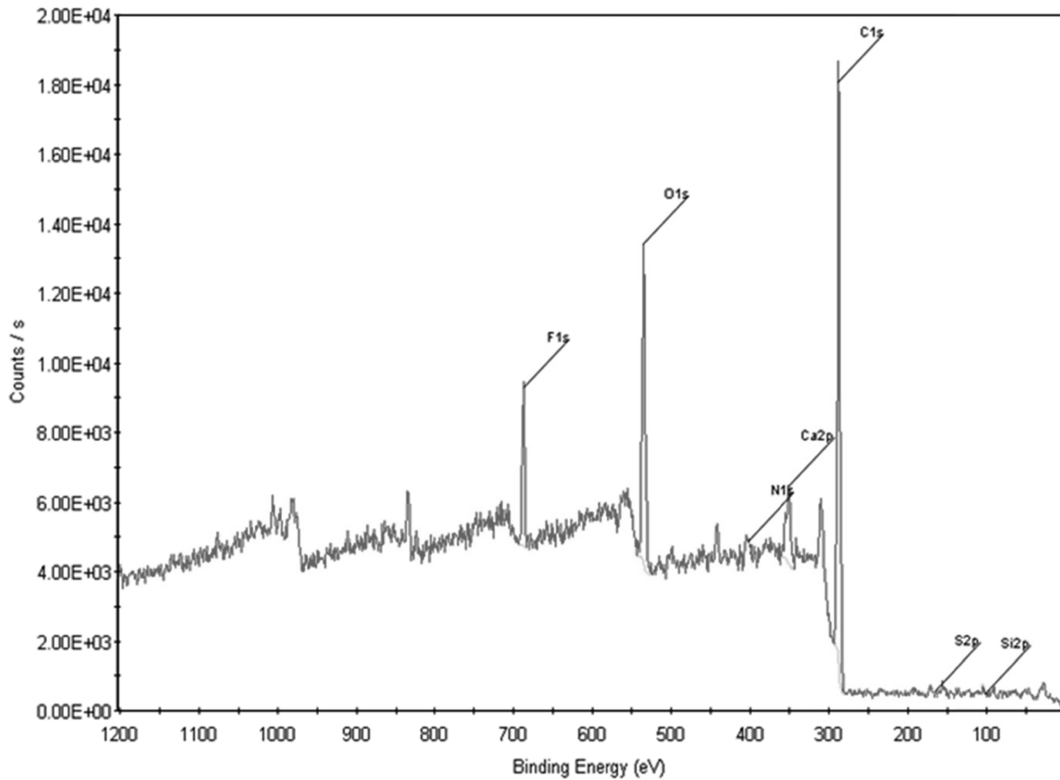


Fig. 5. Inside XPS spectrum of the carbon microsphere.

4. 결 론

본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법을 사용하여 탄소 마이크로구를 합성하였다. 소스 물질로는 그래파이트 보트에 담겨진 Ga, Al 등을 사용을 하였고 가스 물질로는 암모니아 가스, 염산 가스, 수증 가스 물질로는 질소 가스를 사용을 하였다. 탄소 구가 합성된 것은 배양관과 같이 흠이 파져 있는 공간에서 가스 간의 흡착 반응에 의해 탄소 마이크로구 물질이 합성된 것으로 판단한다. 탄소 마이크로구의 SEM 측정 결과 수백 μm 의 지름을 가지고 매끈한 표면을 가지는 완전한 구형 모양을 가짐을 알 수 있었다. TEM 분석을 통해 탄소 마이크로구가 비정질임을 알 수 있었다. 따라서 본 논문에서는 혼합소스 HVPE 방법을 사용하여 단순히 탄소 구를 제작하는 것뿐만 아니라 제 2 원소 물질의 첨가를 통한 새로운 용도로서의 기능을 가지는 탄소 구의 응용을 기대해본다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(과제번호: 10037416, 해양 LED 융합기술지원 기반구축 및 상용화 기술개발)으로 지원된 연구임.

References

- [1] X. Liu, B. Huang and Neil. J. Coville, "The Fe(CO)₅ catalyzed pyrolysis of pentane: carbon nanotube and carbon nanoball formation", Carbon 40 (2002) 2791.
- [2] D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation", Nature 359 (1992) 707.
- [3] A. de Heer and D. Ugarte, "Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature", Chem. Phys. Lett. 207 (1993) 408.
- [4] Z.C. Kang and Z.L. Wang, "Mixed-valent oxide-catalytic carbonization for synthesis of monodispersed nano sized carbon spheres", Philos. MAG. B 73 (1996) 905.
- [5] Z.C. Kang and Z.L. Wang, "On accretion of nanosize carbon spheres", J. Phys. Chem. B 100 (1996) 5163.
- [6] T. Stöckli, J.M. Bonard, A. Châtelain, Z.L. Wang and P. Stadelmann, "Plasmon excitations in graphitic carbon spheres", Phys. Rev. B 57 (1998) 15599.
- [7] M. Sharon, K. Mukhopakhyay, K. Yase, S. Iijima, Y. Ando and X. Zhao, "Spongy carbon nanobeds-a new material", Carbon 36 (1998) 507.
- [8] J.B. Donnet, R.C. Bansal and M.J. Wang, "Carbon Black", 2nd edn. (Marcel Dekker, New York, USA, 1993) 1.
- [9] T. Cabioch, E. Thune and M. Jaouen, "Carbon-onion thin-film synthesis onto silica substrates", Chem. Phys. Lett. 320 (2000) 202.

- [10] T. Cabioch and E. Thune, "Mechanisms involved in the formation of onionlike carbon nanostructures synthesized by ion implantation at high temperature", *Phys. Rev. B* 65 (2002) 3.
- [11] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou and G.A.J. Amaratunga "Nanotechnology: Synthesis of carbon 'onions' in water", *Nature* 414 (2001) 506.
- [12] X.H. Chen, F.M. Deng, J.X. Wang, H.S. Yang, G.T. Wu, X.B. Zhang, J.C. Peng and W.Z. Li, "New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001) 201.
- [13] X.U. Bing-she, "Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes", *New Carbon Mater* 23 (2008) 289.
- [14] A. Nieto-Marquez, R. Romero, A. Romero and J.L. Valverde, "Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications", *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1664.
- [15] A.A. Deshmukh, S.D. Mhlanga and N.J. Coville, "Carbon spheres", *Mater. Sci. Eng. R* 70 (2010) 1.
- [16] C. Sasaoka, H. Sunakawa, A. Kimura, M. Nido, A. Usui and A. Sakai, "High-quality InGaN MQW on low-dislocation-density GaN substrate grown by hydride vapor-phase epitaxy", *J. Cryst. Growth* 61 (1998) 189.
- [17] X. Gong, K. Xu, J. Huang, T. Liu, G. Ren, J. Wang and J. Zhang, "Evolution of the surface morphology of AlN epitaxial film by HVPE", *J. Cryst. Growth* 409 (2015) 100.
- [18] S.T. Kim, Y.J. Lee, D.C. Moon, C.H. Hong and T.K. Yoo, "Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates", *J. Cryst. Growth* 194 (1998) 37.
- [19] J.Y. Kim, G.S. Lee, M.A. Park, M.J. Shin, S.N. Yi, M. Yang, H.S. Ahn, Y.M. Yu, S.W. Kim, H.S. Lee, H.S. Kang, H.S. Jeon and N. Sawaki, "The growth of GaN on the metallic compound graphite substrate by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 213.
- [20] S.G. Jung, H.S. Jeon, G.S. Lee, S.M. Bae, W.I. Yun, K.H. Kim, S.N. Yi, M. Yang, H.S. Ahn, S.W. Kim, Y.M. Yu, S.H. Cheon and H.J. Ha, "The properties of AlGaN epi layer grown by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 11.
- [21] K.H. Kim, K.S. Jang, S.L. Hwang, H.S. Jeon, W.J. Choi, M. Yang, H.S. Ahn, S.W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S.M. Lee and M. Koike, "Fabrication of SAG-AlGaIn/InGaIn/AlGaIn LEDs by mixed-source HVPE with multi-sliding boat system", *Phys. Stat. Solidi (c)* 4 (2007) 29.
- [22] S.L. Hwang, K.S. Jang, K.H. Kim, H.S. Jeon, H.S. Ahn, M. Yang, S.W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S.M. Lee and M. Koike, "Growth of InGaIn layer on GaN templated Al₂O₃ (0001) and Si (111) substrates by mixed-source HVPE", *Phys. Stat. Solidi (c)* 4 (2007) 125.
- [23] C.H. Lee, S.L. Hwang, H.S. Jeon, S.H. Hong, I.H. Heo, Y.H. Han, E.J. Kim, K.H. Kim, H. Ha, H.S. Ahn, M. Yang, S.W. Kim and C.R. Cho, "Structural phase variation of InGaIn micro-structures grown by using mixed source HVPE", *J. Korean Phys. Soc.* 54 (2009) 1257.