

Fe-Phthalocyanine을 이용한 carbon nanofiber의 저온 합성

류정탁*, T. Ikuno**, M. Katayama**, K. Oura**
대구대학교*, 일본 오사카대학**

Low temperature synthesize of carbon nanofibers using Fe-phthalocyanine

Jeong-Tak Ryu*, T. Ikuno**, M. Katayama**, and K. Oura**
Daegu University*, Osaka University**

Abstract

Using Ar plasma and Fe-Phthalocyanine, carbon nanofibers have been synthesized a low temperature. The carbon nanofibers had about 100 nm diameter and up to 10 μ m length. These were grown in random orientation. There are two shapes in the CNFs, screw and straight line shapes. Furthermore, we found the selective growth of nanofibers on the scratched substrates.

Key Words : Carbon nanofiber, low temperature growth , Fe-phthalocyanine, field emission

1. 서 론

높은 성능을 가진 전자방출소자의 개발은 전계 방출형 평판디스플레이(FED) 기술의 발전을 위해서는 필수적인 요소이다. 최근 나노구조 카본 박막은 전계방출형 디스플레이 개발을 위한 전자방출소자의 재료로서 많은 관심을 모으고 있다 [1]. 일반적으로 평판디스플레이의 기본 기판으로 유리기판이 가장 많이 사용되고 있다. 따라서 유리기판의 열적 안정 온도에서 전자방출소자 제작이 이루어져야 하는 것은 당연한 일이다.

한편 카본나노튜브(carbon nano tube : CNT) 및 카본나노파이버(carbon nano fiber : CNF)는 아크방전법(arc discharge) [2], 레이저 증착법(laser vaporization) [3], 열적 화학증착법(thermal chemical vapor deposition) [4], 그리고 플라즈마 CVD(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD) [5] 등과 같은 여러 가지 방법에 의해서 합성이 된다. 이들 방법 중 CVD에 의한 방법은 carbon 나노구조의 합성을 위하여 가장 많이 사용되는 방법이다. 또한 이 방법을 통해 카본나노구조의 밀도와 배향성에 대한 조절을 위한 시도가 수없이 행해졌다 [6-8]. 더욱이 Fe, Ni과 같은 촉매 금속은 CVD를 사용한 카본나노구조물의 형

성에 매우 중요한 역할을 한다 [9-11].

Yudasaka와 그의 공동 연구자들 [12] 그리고 Li와 그의 공동연구자들[13]은 탄소와 촉매금속(Fe, Ni)으로 이루어진 금속유기물을 사용하여 열CVD법으로 카본나노구조물의 합성을 위한 간단한 방법을 제시하였다. 그럼에도 불구하고 이들 카본나노구조물의 합성을 위한 온도는 800 $^{\circ}$ C 이상으로 매우 높다. 이 온도는 앞에서 언급한 것과 같이 유리 기판 위에는 불가능하다.

본 연구에서는 금속유기물중의 하나인 Fe-phthalocyanine을 사용하여 카본나노파이버(CNF)의 저온 합성에 관하여 보고한다. CNF의 합성은 약 400 $^{\circ}$ C에서 Ar plasma를 이용하여 금속유기물의 열적 분해를 통해서 이루어진다.

2. 실험

본 연구에서는 Ar 플라즈마와 촉매 금속이 포함된 Fe-phthalocyanine ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$: FePc)을 사용한 새로운 방법이 CNF 합성을 위하여 사용되었다. 기판으로는 P가 도핑된 N형의 Si(100)웨이퍼가 사용되었다. Si 기판은 아세톤에 의한 초음파 세척을 10분간 수행한 후 10% HF에 의해 기판 위에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하였다.

그림 1은 본 연구에서 사용된 실험장비의 개략도를 보이고 있다. DC 플라즈마는 특수 제작된 아노드 전극과 DC 전원이 공급된 텅스텐 필라멘트 사이에 형성되어졌다. 기판은 특수하게 제작된 아노드 전극 위와 주위에 수직으로 놓여졌다. 그리고 약 10 mg의 FePc 분말은 기판에 둘러 쌓인 아노드 전극의 중심에 놓여졌다. 터보분자펌프에 의해 챔버 전체를 1×10^{-6} Torr로 만든 다음 필라멘트를 1500°C 의 온도가 되게 전류를 공급하였다. 그 후 Ar 가스를 7.8×10^{-3} Torr이 될 때까지 챔버 속에 주입하였다. 그리고 필라멘트와 아노드 전극 사이에는 Ar 플라즈마를 생성시키기 위하여 + 50 V의 전압을 인가하였다. CNF를 합성하는 동안의 기판 온도는 약 400°C 였다. 이 온도는 적외선 온도계와 기판 뒷면에 부착된 열전대에 의하여 측정되었다.

합성된 CNF의 형태와 구조는 scanning electron microscopy(SEM) 와 transmission electron microscopy(TEM)에 의하여 관찰되어졌다.

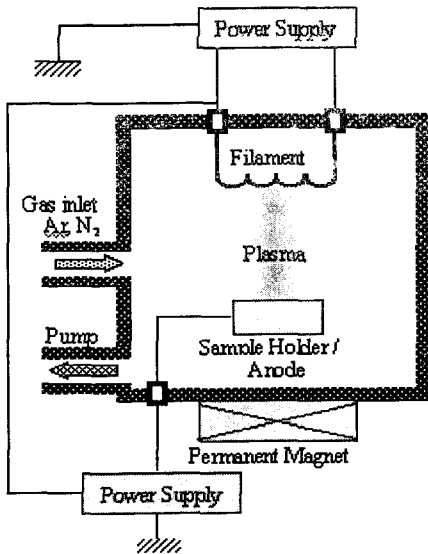


그림 1. CNF 합성을 위한 DC 플라즈마 장비.
Fig. 1. Schematic diagram of plasma system. DC plasma is generated between anode plate (including substrate holder) and cathode (spiral tungsten wire).

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Si(100) 기판 위에 합성된 carbon nanofibers (CNFs)의 SEM 관찰 결과이다. CNFs는 Si 기판 전체에 불규칙하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. CNFs의 형태는 나선형과 직선형으로 여러 종류가 관측된다. 그리고 선택적으로 마치 잡초와 같이 일부에 집중적으로 분포하는 모습도 보인다.

SEM의 결과로부터 CNFs의 밀도는 $10^9/\text{cm}^2$ 이었다. 그리고 CNFs의 직경은 50-100 nm의 분포를 가졌으며 길이는 $10 \mu\text{m}$ 이상이었다. CNFs는 수직적으로 성장된 것도 있는 반면 수평적으로 형성된 것들도 있다.

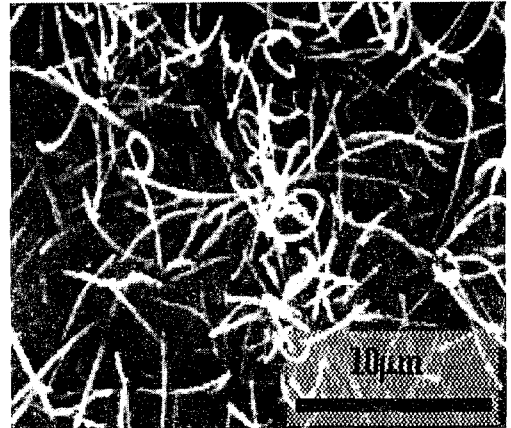


그림 2. Si 기판 위에 합성된 CNFs의 SEM 사진.
Fig. 2. SEM images of the synthesized CNFs on Si(100) substrate.

그림 3은 Si 기판 위에 선택적으로 합성된 CNFs에 대한 SEM 사진을 보여 주고 있다. CNFs을 전자소자로 혹은 다른 소자로 활용하기 위해서는 선택적인 합성에 대한 기초 기술이 필요하다. 지금까지 보고된 carbon nanotube 합성에서 선택 성장은 그 촉매 역할을 하는 금속 박막들을 선택적으로 성장하여 달성하였다.

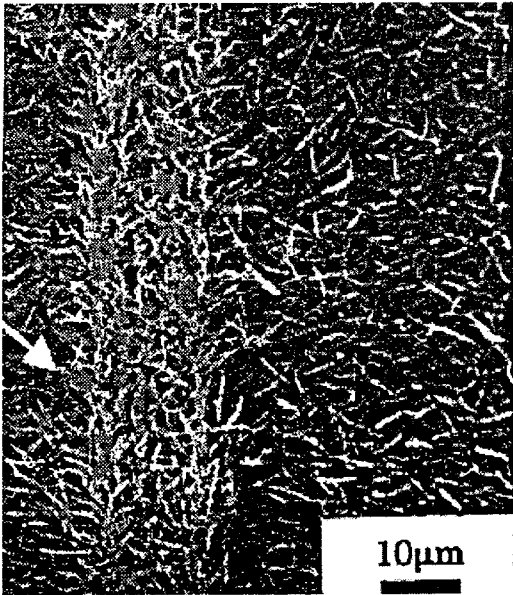


그림 3. 선택성장된 CNFs의 SEM 사진.
 Fig. 3. SEM images of the selectively synthesized CNFs.

즉 금속 박막이 존재하는 부분에서는 나노튜브가 선택적으로 성장하고 촉매 금속 박막이 없는 부분에서는 나노튜브의 합성이 이루어지지 않는 성질을 이용하여 나노튜브의 선택성장을 달성하였다. 본 연구에서는 CNFs를 합성하기전 다이아몬드 펜을 이용하여 Si 기판 위의 일부분에 흠을 형성시켰다. 그림 3에서 CNFs의 밀도가 높게 나타난 부분 (화살표로 표시된 부분)이 다이아몬드 펜으로 흠을 형성시킨 부분으로 CNFs가 다른 부분보다도 선택적으로 형성되어 있다. CNFs가 합성될 때 금속 유기물은 플라즈마에 의해 탄소, 질소, 금속 등으로 분리되어진다. 이렇게 분리된 금속은 플라즈마에 의해 400°C로 된 Si 기판 위에 증착이 되고 이 온도에 의해 금속은 흠이 파여진 곳으로 이동하게 된다. 따라서 CNFs는 선택적으로 성장되는 것으로 사료된다.

그림 4는 CNFs의 실제적 응용 가능성을 알아보기 위하여 ITO가 코팅된 Si 기판 위에 합성한 CNFs의 SEM 사진을 보여 주고 있다. Si 기판에서와 마찬가지로 일부의 부분에서 집중적으로 CNFs가 합성되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나, Si 기판에 비하여 ITO가 코팅된 기판 위에서 CNFs는 더욱 무질서하게 합성되어 있다.

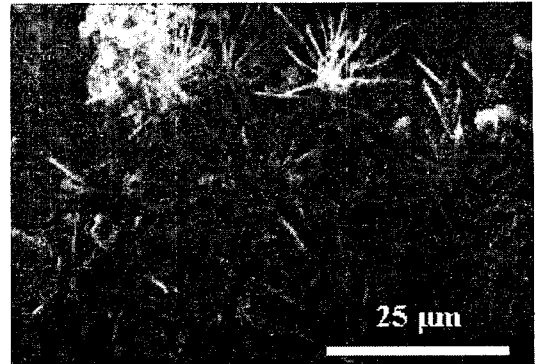


그림 4. ITO/Si 기판 위에 합성된 CNFs의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM images of the synthesized CNFs on ITO/Si(100) substrate.

이것은 플라즈마에 의해 분해된 촉매 금속의 기판 위에서 이동이 Si 기판 위에서 비해 ITO 코팅 기판 위에서 더욱 어려운 상황에 있기 때문에 부분적으로 집중하여 CNFs가 합성된 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 DC 플라즈마와 금속유기물을 사용하여 저온에서 carbon nano fibers (CNFs)를 합성하였다. 합성된 CNFs의 직경은 50-100 nm의 분포를 가졌으며 길이는 10 μm 이상이였다. 기판의 차이에 따른 CNFs의 합성 차이를 분석하기 위하여 CNFs는 Si(100) 기판과 ITO가 코팅된 Si 기판 위에 합성되었다. 두 기판 모두에서 CNFs는 무질서한 합성 형태를 보였으며, CNFs의 구조는 나선형과 직선형 두 가지의 형태를 가졌다. 또한 다이아몬드 펜에 의하여 CNFs 합성 전 기판 위에 표시된 흠 주위에 CNFs는 집중적으로 합성되어 높은 밀도 분포를 보였다. 이것은 CNFs의 선택 성장 가능성을 시사하고 있음을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 2002년 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-042-D00100)

참고 문헌

- [1] for example, J. Robertson, Proc. Mat. Res. Soc. Fall 1997.
- [2] C. Journet, W.K.Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Nature 388, pp.756-758, 1997.
- [3] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, Appl. Phys. Lett. 75, pp.873-875. 1999.
- [4] S. Fan, G. Michael, G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, H. Dai, Science 283, pp. 512-514, 1999.
- [5] S.H. Tsai, C.W. Chao, C.L. Lee, H.C. Shih, App. Phys. Lett. 74, pp. 3462-3464, 1999.
- [6] Y. Chen, D.T. Shaw, L. Guo, Appl. Phys. Lett. 76, pp.2469-2471, 2000.
- [7] J.S. Suh and J.S. Lee, Apl. phys. Lett. 75 (1999) 2047.
- [8] J. H .Choi, T.Y. Lee, S.H. Choi, J.H. Han, Ji.B. Yoo, C.Y. Park, T.W. Jung, S.G. Yu, W.K. Yi, I.T. Han and J. M. Kim, Diamond and Related Materials, 12 (2003) 794-798
- [9] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2767.
- [10] J. Kim, K. No, and C.J. Lee, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2591.
- [11] J.I. Sohn, S.Lee, Y.H. Song, S.Y. Choi, K.L. Cho, and K.S. Nam, Appl, Phys. Lett. 78 (2001) 901.
- [12] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. yoshimura, Carbon 35, pp. 195-201, 1997.
- [13] D.C. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, Z.L. Wang, Chem. Phys. Lett. 316, pp. 349-355, 2000.