

산소 플라즈마 처리한 탄소나노튜브의 표면상태와 전계방출 특성

Surface States and Field Emission Properties of Oxygen Plasma Treated Carbon Nanotubes

이 선 우* · 이 봉 주** · 박 구 범*** · 신 백 균†
(Sunwoo Lee · Boong-Joo Lee · Gu-Bum Park · Paik-Kyun Shin)

Abstract - Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized using catalytic chemical vapor deposition (CVD) method. Oxygen plasma treatment was applied to modify surface state of the CNTs synthesized for improvement of field emission performance. Surface state of the plasma treated CNTs was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface states of the CNTs were changed as a function of plasma treatment time. The oxygen related carbon shift was moved toward higher binding energy with the plasma treatment time. This result implies that the oxygen plasma treatment changes the surface state effectively. While any shift in carbon 1s peak was not detected for the as grown CNTs, oxygen related carbon shift was detected for the plasma treated CNTs. Carbon shift implies that closed CNT tips were opened by the oxygen plasma and reacted with oxygen species. Since the field emission occurs at pentagons or dangling bonds of the CNT tips, the increase of carbon-oxygen bonds plays an important role in field emission behavior by increasing the number of electron emission sites resulting in improvement of the field emission performance.

Key Words : Carbon nanotubes, Plasma treatment, Surface state, Field emission, Electron emission sites

1. 서 론

탄소나노튜브는 1차원 구조를 가지고 있기 때문에 전계집 중 효과가 매우 크며[1], 탄소 원자가 강한 공유결합으로 구성되어 있기 때문에 일렉트로 마이그레이션에 대한 내성이 크고[2] 기계적인 강도가 우수하다[3]. 탄소나노튜브의 이와 같은 특성을 이용하면 우수한 전계방출 효과를 기대할 수 있으며, 전계방출 효과를 이용하는 디스플레이나 조명 등으로의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-9]. 탄소나노튜브의 전계방출에 대한 연구는 많이 보고되어 있지만, 대부분의 연구가 탄소나노튜브 팁의 형태 변화에 의한 전계방출 효과에 대해 다루고 있다[4-6].

탄소나노튜브는 탄소 원자 사이에 강한 공유결합으로 구성되어 있기 때문에 화학적으로도 매우 안정한 상태를 유지한다. 또한, 탄소나노튜브로부터의 전자의 방출은 팁 부분에서 주로 발생한다[4]. 이와 같은 이유로 하나의 탄소나노튜브로부터 한 개의 전자 방출 사이트가 형성된다고 볼 수 있다. 따라서 전자 방출 사이트의 개수를 증가시키는 것이 전자 방출량의 증대에 큰 역할을 할 수 있다는 것이 보고되어 있다[4].

플라즈마 내부의 이온화된 이온의 물리적인 충돌에너지와 화학적인 반응을 이용하면 물질의 표면을 개질하는 용도로 활용 가능하며[10], 플라즈마의 이온이 탄소나노튜브의 팁 부분에 충돌하여 팁을 개방하여 전자 방출 사이트의 개수를 늘리는 것이 가능할 것이라 기대된다. 본 연구에서는 산소 플라즈마를 이용하여 탄소나노튜브의 팁 부분을 개방하는 것과 동시에 산소와 관련된 기능기를 탄소나노튜브 팁에 부착함으로써 미결합 부분의 반응을 종결시켜 안정화시킴으로써, 전자 방출 사이트의 개수를 증가시키며 그 상태를 안정하게 유지할 수 있는 방법에 대해 보고한다. 플라즈마에 의한 탄소나노튜브 팁의 개방과 기능기의 부착은 X선 광전자 분광 장치 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)에 의해 분석하고, 탄소나노튜브의 표면 상태의 변화에 대해서 조사하여 표면의 상태와 전계방출 특성과의 연관성에 대해 고찰한다.

2. 실 험

탄소나노튜브의 성장을 위한 촉매로써 본 연구에서는 니켈을 사용하였으며, 실리콘 기판 위에 작고 균일한 분포를 가진 촉매 입자를 얻기 위해 저전력 (10 [W])에서 장시간 (1 [h])의 스퍼터링을 하였다. 본 연구에서 합성한 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브이며, 아세틸렌 가스를 원료 가스로 사용하고 캐리어 가스로써 아르곤 가스를 사용하는 열화학 기상 합성 장치에서 성장되었다. 공정 조건으로는 30 [sccm]의 아세틸렌 가스와 100 [sccm]의 아르곤 가스 유량으로 700 [°C]에서 20 [min] 동안 성장하였다. 전계방출 특

* Dept. of Electrical Eng., Inha Technical College

** Dept. of Electronic Eng., Namseoul University

*** Dept. of Electrical Eng., Yuhan College

† Corresponding Author: Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.

E-mail : shinsensor@inha.ac.kr

Received : October 23, 2012; Accepted : February 6, 2013

성을 측정하기 위해 니켈 촉매의 증착 전에 타이타늄을 실리콘 기판 위에 증착하였다[11].

성장된 탄소나노튜브를 산소 플라즈마를 이용하여 처리하였으며, 처리 시간에 따른 영향을 조사하였다. 플라즈마 처리는 O₂ : Ar = 10 : 200 [sccm]의 유량으로 20 [Pa]의 압력 하에서 2.4 [kV/cm]의 전계를 인가하여 플라즈마를 발생시킨 후 진행하였다. 전극 사이의 거리는 2 [cm]이었다. 산소 플라즈마 처리시간은 10~60 [min]까지 변화하였으며, 플라즈마 처리 후에 탄소나노튜브 샘플은 챔버 내에서 1시간 동안 안정화되었다.

플라즈마 처리 전후의 탄소나노튜브의 표면 상태는 X선 광전자 분광 장치를 이용하여 분석하였다. X선 광전자 스펙트럼은 Al K α source를 사용하는 JPS-9200 XPS (JEOL Co.)을 이용하여 측정하였다. 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 2x10⁻⁶ [Pa]의 압력 하에서 디지털 멀티미터를 이용하여 측정하였다. 평행한 다이오드 형태의 측정 방식을 사용하였으며, 측정 장치의 구성을 그림 1에 나타낸다. 전극은 도전성 ITO (Indium tin oxide)가 증착된 투명전극을 사용하였으며, 음극에 탄소나노튜브 필름을 연결하였다. 양극과 탄소나노튜브 필름과의 거리는 100 [μ m]이었으며, 절연 스페이서를 이용하여 거리를 유지하였다.

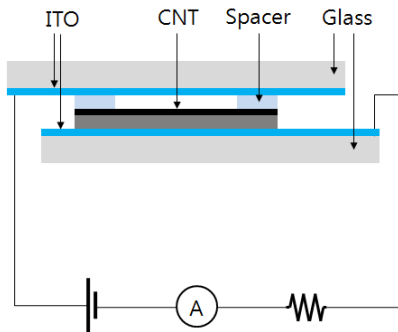


그림 1 전계방출특성 측정장치의 모식도
Fig. 1 A schematic diagram of field emission property measurement equipment

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 합성장치를 통해 20분 동안 성장된 탄소나노튜브는 평균 20 [nm]의 직경과 30 [mm]의 길이를 가진 다중벽 탄소나노튜브이다. 성장된 탄소나노튜브는 산소 플라즈마 발생장치에서 처리 시간을 달리하여 산소 플라즈마 처리하였으며, X선 광전자 분광 장치를 통해 표면의 상태를 조사하였다. 그림 2에 산소 플라즈마 처리를 하지 않은 샘플과 10분, 30분, 그리고 60분 동안 산소 플라즈마 처리를 수행한 샘플의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

산소 플라즈마 처리를 하지 않은 샘플에서는 매우 작은 강도의 산소 피크 (532 eV)가 관찰되었지만, 산소 플라즈마 처리한 모든 샘플에서는 산소 피크와 함께 철 (711 eV), 크롬 (592 eV), 그리고 불소 피크 (686 eV)가 관찰되었다. 산소 플라즈마 처리하지 않은 샘플에서 관찰된 산소 피크는 성장시킨 탄소나노튜브가 대기 중에 노출되었을 때 수분이

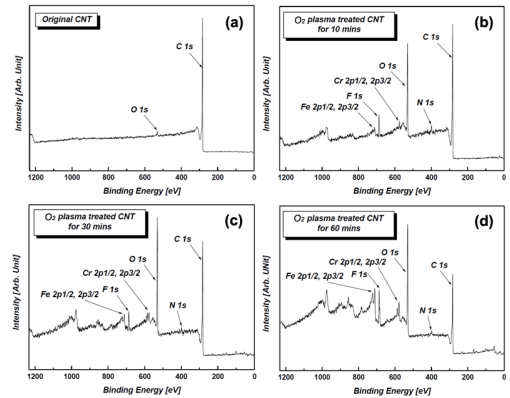


그림 2 산소 플라즈마 처리 전후의 XPS 스펙트럼
Fig. 2 XPS spectra of the carbon nanotubes before and after oxygen plasma treatment

부착하여 형성되었다고 생각할 수 있다. 또한, 산소 플라즈마 처리한 샘플에서 공통적으로 관찰된 철과 크롬의 피크는 플라즈마를 형성하기 위해 전극 재료로 사용된 스테인레스로부터 기인하였으며, 불소 피크는 플라즈마 처리 장치의 절연체로 사용된 테프론으로부터 기인하였다고 생각할 수 있다.

그림 3에는 산소 플라즈마 처리 전후의 탄소 원자의 화학적인 상태를 알아보기 위해 C1s 스펙트럼을 나타내었다. 모든 피크는 커브-피팅되었으며, sp², sp³, 그리고 탄소 피크의 전이로 분리하였다. 산소 플라즈마 처리를 하지 않은 샘플에서는 탄소 피크의 전이가 관찰되지 않은 반면에, 산소 플라즈마 처리한 샘플에서는 산소와 관련된 탄소 피크의 전이가 관찰되었다.

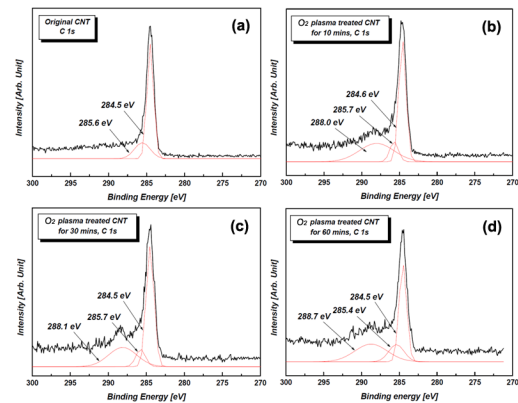


그림 3 산소 플라즈마 처리 전후의 C1s 스펙트럼
Fig. 3 C1s spectra of the carbon nanotubes before and after oxygen plasma treatment

높은 결합 에너지에서 발생하는 산소와 관련된 탄소 피크의 전이는 탄소와 결합한 산소량의 증가를 의미한다[12]. 그러므로 탄소의 sp² 피크를 기준으로 탄소 피크의 전이를 조사하면 산소와 결합한 탄소 원자의 양을 판단할 수 있으며, 이 결과는 곧 전자를 방출할 수 있는 전자 방출 사이트의 양을 비교할 수 있는 기준으로 사용할 수 있다. 탄소의 sp²

피크를 기준으로 한 탄소 피크의 전이를 그림 4에 나타낸다.

산소와 관련된 탄소 피크의 전이는 산소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 높은 결합 에너지 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 따라서, 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소 나노튜브의 팁 부분이 플라즈마에 의해 개방되어 전자 방출 사이트를 형성한다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 전자 방출 사이트의 양이 증가한다는 것을 알 수 있다.

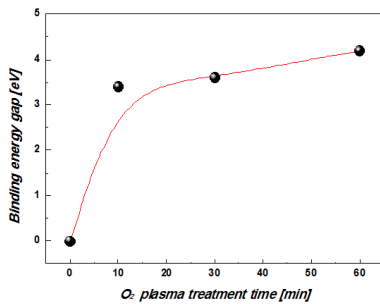


그림 4 산소 플라즈마 처리 전후의 탄소 피크의 전이
Fig. 4 Transition of the carbon peaks of carbon nanotubes before and after oxygen plasma treatment

스펙트럼 강도의 비교를 위해 탄소 피크의 강도에 대한 산소 피크의 강도를 상대적인 크기로 환산 (O1s/C1s)하여 분석하였으며, 그림 5에 나타내었다. O1s/C1s는 플라즈마 처리 시간의 증가에 따라 3.2 %에서 139.2 %까지 증가한 것을 알 수 있다. 이 결과를 통해 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소나노튜브의 표면 상태가 효과적으로 변화되었다는 것을 알 수 있으며, 전술한 탄소의 sp² 피크를 기준으로 한 탄소 피크의 전이량 변화의 경향과 일치하는 것을 알 수 있다.

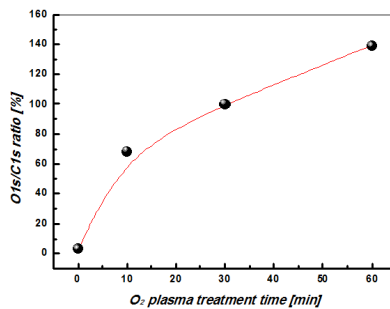


그림 5 산소 플라즈마 처리 전후의 O1s/C1s의 변화
Fig. 5 Variation of the O1s/C1s of carbon nanotubes before and after oxygen plasma treatment

X선 광전자 분석을 통한 산소 플라즈마 처리의 효과를 검증하기 위해 산소 플라즈마 처리 전후의 샘플에 대한 전계 방출 특성을 측정하였으며, 그림 6에 나타내었다. 전계 방출 특성은 산소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 향상된 것을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 보면, 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소나노튜브의 팁 부분이 개방됨과 동시에 결합이 깨진 탄소가 산소를 포함한 플라즈마로부터 공급된 기능기와 결합하여 전자 방출 사이트를 형성한 것을

알 수 있다. 그러므로, 산소 플라즈마를 통해 탄소나노튜브로부터의 전계 방출 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

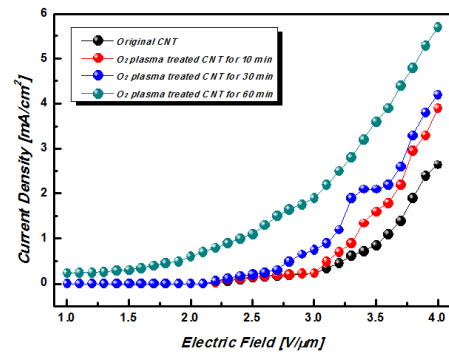


그림 6 산소 플라즈마 처리 전후의 전계방출 특성
Fig. 6 Field emission properties of the carbon nanotubes before and after oxygen plasma treatment

4. 결 론

본 연구에서는 열화학 기상 합성법에 의해 성장시킨 탄소 나노튜브로부터의 전계 방출 특성을 향상시키기 위해 산소 플라즈마 처리를 하였으며, 전계 방출 특성과 탄소나노튜브의 표면 상태와의 관계를 분석하였다. XPS 스펙트럼의 분석으로부터 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소 피크의 전이가 발생함을 알 수 있었다. 또한, 탄소 피크의 전이가 산소 플라즈마 처리 시간의 증가에 따라 커짐을 알 수 있었다. 따라서 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소나노튜브 팁 부분의 표면 상태가 변화된 것을 알 수 있었다. 탄소나노튜브의 표면 상태 변화가 전계 방출 특성에 미치는 영향을 검증하기 위해, 탄소나노튜브로부터의 전계 방출 특성을 조사한 결과, 산소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 전자 방출 성능이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과를 요약하면, 산소 플라즈마 처리에 의해 탄소나노튜브의 팁 부분이 개방됨과 동시에 탄소 원자가 산소 플라즈마로부터 공급된 이온 종과 결합하여 안정된 상태를 유지함으로써 전계 방출 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire", *Science*, Vol.269, pp. 1550-1553, 1995.
- [2] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors", *Science*, Vol.294, pp.1317-1320, 2001.
- [3] X. Sun and W. Zhao, "Prediction of stiffness and strength of single-walled carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element approach", *Materials Science and Engineering: A*, Vol.390, No. 1-2, pp.366-371, 2005.

[4] Y. Saito and S. Uemura, "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources", Carbon, Vol.38, pp.169-182, 2000.

[5] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W.I. Milne, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol.90, pp. 5308-5317, 2001.

[6] Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, and D.H. Lowndes, "Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition", Appl. Phys., Lett., Vol.78, pp. 1394-1396, 2001.

[7] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, and E. Voelkl, "Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers", Appl. Phys. Lett., Vol.76, pp.3555-3557, 2000.

[8] M. Katayama, K.-Y. Lee, S. Honda, T. Hirao, and K. Oura, "Ultra-Low-Threshold Field Electron Emission from Pillar Array of Aligned Carbon Nanotube Bundles", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, pp. L774-L776, 2004.

[9] Y.R. No, J.P. Kim, J.S. Park, "Electron Emission Properties of Hetero-Junction Structured Carbon Nanotube Microtips Coated With BN And CN Thin Films", Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol.59, No.4, pp.743-748, 2010.

[10] K.B. Lim, D.C. Lee, "Surface Modification of Glass Fiber for Polymer Insulator by Plasma Surface Treatment", Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers, Vol.52C, No.5, pp.206-212, 2003.

[11] Sunwoo Lee, Tetsuji Oda, Paik-Kyun Shin, and Boong-Joo Lee, "Chemical modification of carbon nanotube for improvement of field emission property", Microelectronic Engineering, Vol.86, No.2, pp. 2110-2113, 2009.

[12] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, and K. L. Tan, "Electronic Structure and Optical Limiting Behavior of Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett., Vol.82, No.12, pp.2548-2551. 1999.



이 봉 주 (李 鵬 周)

1996년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1998년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2003년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1998-2004년 (주)아크로센스 책임연구원. 2004-2007년 LG전자 디지털디스플레이연구소 책임연구원. 2007-현재 남서울대학교 전자공학과 조교수



박 구 범 (朴 球 範)

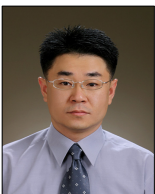
1984년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1986년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1992-현재 유한대학교 전기과 교수.



신 백 균 (申 白 均)

1990년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사) 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2000년 독일 Univ. Erlangen-Nuernberg 대학원 전기전자공학부 졸업(공학박사). 2002-2004년 일본 Kumamoto 대학 외국인방문연구원. 2004-2007년 인하대학교 전기공학부 조교수. 2008-2012년 인하대학교 전기공학부 부교수. 2013-현재 인하대학교 전기공학부 교수. 2008.09-2010.08 인하대학교 IT공과대학 부학장.

저 자 소 개



이 선 우 (李 善 雨)

1997년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1999년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2004년 일본 동경대학 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 2004-2010년 삼성전자 반도체연구소 책임연구원. 2010-현재 인하공업전문대학 정보전기과 조교수