

## 수소 및 산소 플라즈마 처리에 따른 탄소나노튜브의 구조적 특성 변화

### Influence of Hydrogen and Oxygen Plasma Treatment on the Structural Properties of Carbon Nanotubes

이재형<sup>1,a</sup>, 나창운<sup>2</sup>, 박대희<sup>3</sup>  
(Jae-Hyeong Lee<sup>1,a</sup>, Changwoon Nah<sup>2</sup>, and Dae-Hee Park<sup>3</sup>)

#### Abstract

The effect of hydrogen and oxygen plasma treatments on the structural properties of carbon nanotube (CNT) has been systematically investigated. As the plasma power was increased, nano particles were appeared at the surface of CNTs. At high plasma power(300 Watt), the structure of CNT was changed from nanotube type to nano particles. However, in case of hydrogen plasma treatment, there was no change in microstructure of CNT. From the Raman analysis, the crystallinity of CNT was deteriorated by the plasma treatment, regardless of gas types.

**Key Words** : Carbon nanotube (CNT), Plasma treatment, Structural properties, Composites

#### 1. 서 론

21세기 꿈의 소재로 인식되고 있는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년 이지마 박사에게 의해 발견된 후[1] 독특한 구조로부터 비롯되는 우수한 전기적, 기계적 특성 때문에 고강도 복합재료[2]와 전자 소자[3,4], 디스플레이[5,6], 화학 센서[7], 수소저장[8] 등 많은 분야로의 응용이 기대되고 있다. 그러나 이들 분야에 CNT를 직접적으로 이용하기에는 많은 문제점들이 있다. 예를 들어 CNT들 사이에는 van der Waals 힘이 작용하기 때문에 다발 또는 로프 형태를 띠게 되는데, 그 결과 대부분의 용매에 대해 매우 낮은 용해도를 갖는다[9]. 다양한 화학적 처리를 통해 용해도 및 공정성을 향상시키기 위한 많은 연구들이 이루어졌으나 이들 대부분의 방법들은 고온 및 강산에서의

화학적 처리를 수반하므로 CNT들이 짧게 잘리어 지게 되어 그 응용분야가 제한되게 된다. 최근에는 이러한 열적, 화학적 처리 대신 플라즈마를 이용한 후처리를 통해 CNT의 특성을 변화시키기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다[10,11].

본 연구에서는 촉매를 이용하여 CVD(chemical vapor deposition)법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MW-CNT)의 구조적 특성에 미치는 산소 및 수소 플라즈마 처리 효과를 조사하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서는 iron-based 촉매를 이용하여 CVD법으로 합성된 탄소나노튜브(CM-95, ILJIN Nanotech Co.)를 사용하여 플라즈마 처리를 하였다. 합성된 탄소나노튜브는 다중 벽 형태(multi-wall nanotube)이고, 직경 및 길이는 각각 10-15 nm와 10-20  $\mu\text{m}$ , 순도는 95 % 이상이다.

산소 및 수소 플라즈마 처리에 사용된 장비는 그림 1에 나타난 MPECVD(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 시스템으로

1. 군산대학교 전자정보공학부  
(전북 군산시 미룡동 산 68)  
2. 전북대학교 신소재공학부  
3. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부  
a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr  
접수일자 : 2007. 10. 7  
심사완료 : 2007. 10. 15

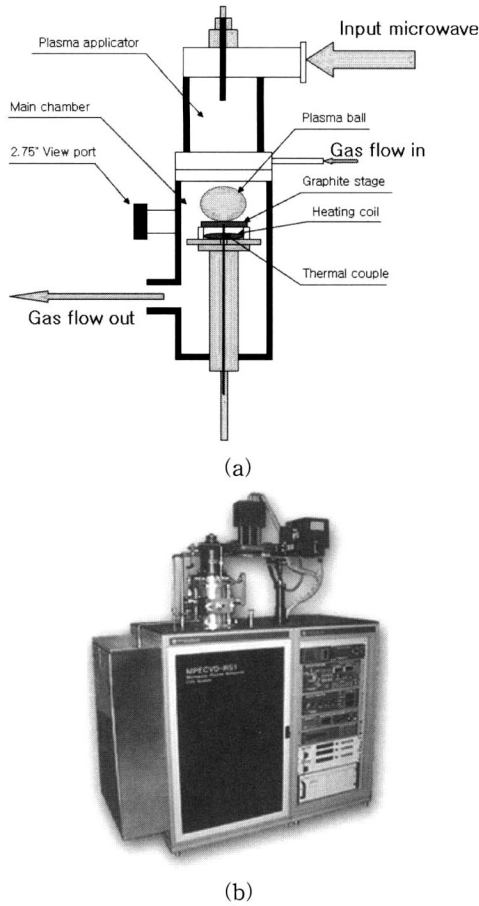


그림 1. MPECVD 시스템 개략도(a)와 사진(b).  
 Fig. 1. Schematic diagram (a) and photograph (b) of MPECVD.

표 1. 탄소나노튜브의 플라즈마 처리 조건.

Table 1. Plasma treatment conditions in present work.

Parameter	Condition
CNT	CM-95(ILJIN Nanotech Co. Multiwall CNT, Purity > 95 %)
Plasma system	MPECVD
Plasma power	100, 200, 300 Watt
Working pressure	200 mTorr
Gas type (ratio)	O <sub>2</sub> (50 sccm), H <sub>2</sub> (50 sccm)
Treatment temperature	300 °C
Treatment time	30 min

산소 및 수소 가스를 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내로 혼입한 후 마이크로파 전원(2.45 GHz)을 인가하여 플라즈마를 발생시켰다. 유리 기판 위에 놓인 탄소나노튜브를 100~300 Watt의 전력 및 200 mTorr의 압력에서 30분간 처리하였다. 표 1에 본 연구에서 플라즈마 처리에 사용한 실험 조건을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에서 사용된 다중 벽 탄소나노튜브의 미세 구조를 FE-SEM 및 HRTEM을 이용하여 측정된 결과이다. 그림에서 보듯이 촉매를 이용한 CVD법에 의해 합성된 탄소나노튜브의 직경은 약 20 nm로서 튜브들이 서로 엉켜 있는 다발 형태의 미세구조를 가지고 있다. 한편, TEM 사진으로부터 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중 벽 나노튜브 구조임을 알 수 있으며, 약 7 nm 입자 크기의 촉매 금속이 튜브의 아래 쪽 또는 중간에 위치하는 것으로 보아 성장 원리 중 tip growth model과 base growth model이 혼합된 형태로 성장된 것임을 알 수 있다. 일반적으로 CVD 방법으로 성장되는 탄소나노튜브는 두 가지 형태의 성장

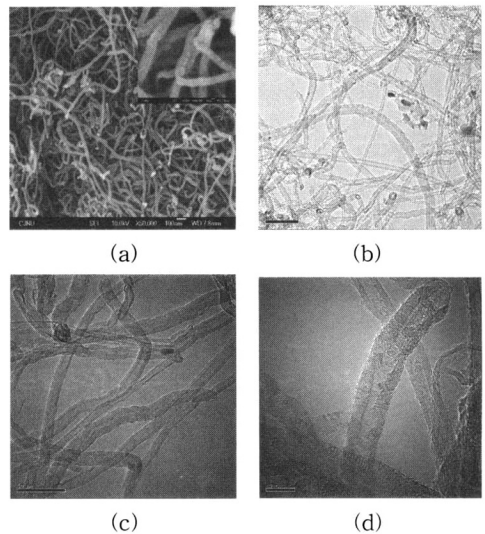


그림 2. 플라즈마 처리 전 탄소나노튜브의 미세 구조: (a) SEM 사진, (b)~(d) TEM 사진.

Fig. 2. Microstructures of as-prepared carbon nanotubes: (a) SEM image, (b)~(d) TEM images.

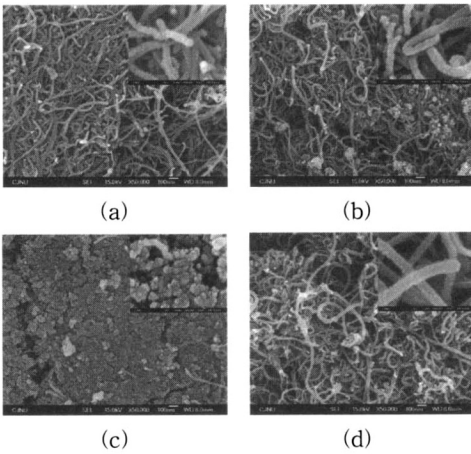


그림 3. 산소 플라즈마 처리에 따른 탄소나노튜브의 미세 구조: (a) 100 Watt, (b) 200 Watt, (c) 300 Watt (표면), (d) 300 Watt (내부).

Fig. 3. Microstructures of carbon nanotube treated in O<sub>2</sub> plasma: (a) 100 Watt, (b) 200 Watt, (c) 300 Watt (surface), (d) 300 Watt (inside).

기구를 갖는다. 첫 번째는 tip-growth model로 금속 촉매가 나노튜브의 끝 부분에 존재하며, 다른 하나는 base-growth model로 촉매 금속이 아래쪽에 위치하고 나노 튜브의 끝이 열려 있는 것으로 보고되고 있다[13]. 또한 튜브의 직경은 약 10 nm 이고, 튜브의 중간 중간이 막혀 있는 전형적인 bamboo 구조를 보이고 있다.

그림 3은 산소 플라즈마 처리에 따른 탄소나노튜브의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 플라즈마 전력이 100 Watt인 경우 플라즈마 처리 전에 비해 미세 구조에는 큰 변화를 보이지 않으나 200 Watt의 전력에서는 비정질 탄소와 관련된 미세 입자들이 표면에서 관찰된다. 특히 플라즈마 300 Watt인 경우 그림 3(c)에서 볼 수 있듯이 표면은 탄소나노튜브 대신 10~15 nm 크기의 입자들로 덮여 있다. 이것은 플라즈마 내 높은 에너지를 갖는 산소 이온들이 나노튜브 표면에 충돌하여 약한 탄소 결합들을 깨고 탄소와 결합하여 화합물을 형성한 결과 나노튜브 구조가 나노 크기의 입자 형태로 바뀐 것으로 생각된다. 그림 4의 EDAX 분석 결과 플라즈마 처리 후 성분은 처리 전과 비교하여 볼 때 탄소와 촉매로 사용한 원소들 외에 산소에 해당하는 peak이 검출되었다. 한편, 나노 크기의 입자들로 덮여진 표면 아래에는 그림 3(d)에 나타난 것과 같이 플라즈마 처리 전과 유사한 미세구조

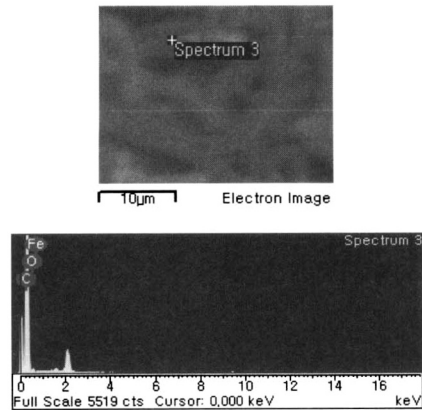


그림 4. 산소 플라즈마 처리된 시편의 EDX 분석.  
Fig. 4. EDX analysis of carbon nanotubes treated in O<sub>2</sub> plasma. The plasma power and the treatment time was 300 Watt and 30 min, respectively.

를 갖는 탄소나노튜브 층이 존재한다. 그러나 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 나노 입자로 구성된 표면층 아래에 존재하는 탄소나노튜브의 양은 감소하는 것으로 조사되었다.

그림 5는 300 Watt의 플라즈마 전력으로 수소 가스 분위기에서 30분간 처리한 시편의 미세 구조를 나타낸 것이다. 같은 플라즈마 전력 및 시간 동안 산소 가스 분위기에서 처리한 시편(그림 3(c))과는 달리 플라즈마 처리 전에 비해 큰 구조적 변화는 관찰되지 않았다.



그림 5. 수소 플라즈마 처리에 따른 탄소나노튜브의 미세 구조.

Fig. 5. Microstructures of carbon nanotubes treated in H<sub>2</sub> plasma. The plasma power and the treatment time was 300 Watt and 30 min, respectively.

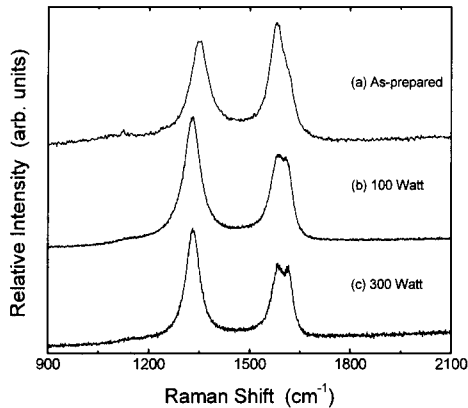


그림 6. 산소 플라즈마 처리된 시편의 라만 스펙트럼.

Fig. 6. Raman spectra of carbon nanotubes treated in O<sub>2</sub> plasma.

그림 6과 7은 산소 및 수소 플라즈마 처리된 탄소나노튜브의 구조적 특성을 분석하기 위한 라만 스펙트럼 결과이다. TEM은 시편의 결정구조를 분석하는데 용이하나, 라만 분석법은 표면 결정 상태 및 표면 반응을 짧은 시간에 분석하는데 용이하다. 그림으로부터 플라즈마 처리 전력 및 가스 종류에 관계없이 1340 cm<sup>-1</sup> 부근에서 graphite disorder에 의한 D peak와 1580 cm<sup>-1</sup> 부근에서 탄소나노튜브의 graphite 상에 의한 G peak가 나타남을 볼 수 있다. 또한 플라즈마 처리 전 시편에서는 나노 튜브의 구조적 결함에 해당하는 D peak보다 G peak의 세기가 더 큰 것을 알 수 있는데, 따라서 촉매를 이용하여 CVD법으로 합성한 탄소나노튜브에는 탄소질 불순물들이 다소 포함되어 있지만, 결정성이 우수한 탄소나노튜브임을 알 수 있다. 산소 플라즈마로 처리된 시편의 경우, 두 peak 세기의 비(ID/IG)가 플라즈마 처리 전 0.93에서 100 Watt 및 300 Watt의 전력에서 각각 1.4 및 1.37로 증가하였다. 이러한 peak 세기의 증가는 탄소나노튜브의 결정성의 저하 및 비정질 탄소상 불순물의 증가를 의미한다. SEM 결과에서 탄소나노튜브 표면에서의 변화는 관찰할 수 없었으나 플라즈마 내의 고에너지 이온들에 의해 나노튜브 표면이 손상을 받아 결정성이 저하되는 것으로 생각된다. 한편, 수소 플라즈마의 경우 산소 플라즈마와 유사한 변화 경향을 보였으며, 두 peak 세기의 비는 동일한 플라즈마 전력에서 산소 플라즈마에 비해 더욱 커짐을 알 수 있었다.

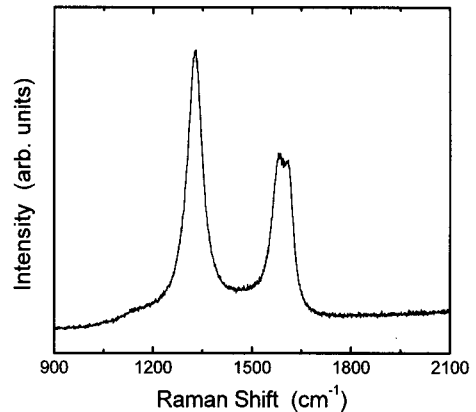


그림 7. 수소 플라즈마 처리된 시편의 라만 스펙트럼.

Fig. 7. Raman spectra of carbon nanotubes treated in H<sub>2</sub> plasma. The plasma power and the treatment time was 300 Watt and 30 min, respectively.

#### 4. 결론

본 논문에서는 폴리머 복합재료 상에서의 분산성을 향상시키기 위해 탄소나노튜브를 수소 및 산소 플라즈마로 처리한 후에 구조적 특성 변화를 관찰하였다. 낮은 산소 플라즈마 전력에서는 미세 구조에 큰 변화를 보이지 않으나 전력이 높아짐에 따라 비정질 탄소와 관련된 미세 입자들이 생성되었다. 매우 높은 플라즈마 전력에서는 플라즈마 내의 이온들의 영향으로 인해 표면의 탄소나노튜브 구조가 나노 크기의 입자 형태로 바뀌었다. 그러나 수소 플라즈마 처리의 경우 미세 구조의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 산소 및 수소 플라즈마 처리에 따라 탄소나노튜브의 결정성은 저하되었고 탄소상의 불순물이 증가함을 라만 분석 결과 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-100) 주관으로 수행된 과제임.

#### 참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.

- [2] M. Meyyappan, "Carbon Nanotubes - Science and Applications", CRC Press, Chapter 11, 2005.
- [3] P. Avouris, "Carbon nanotube electronics", Chem. Phys., Vol. 281, p. 429, 2002.
- [4] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 이대열, "염료감응형 태양전지의 상대전극 재료로서 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1090, 2004.
- [5] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, and G. S. Park, "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 3129, 1999.
- [6] 류성룡, 이태동, 김영길, 변창우, 박종원, 고성우, 전현태, 고남제, "띠 모양의 에미터를 가지는 탄소나노튜브 삼전극 전계방출 디스플레이 소자의 시뮬레이션", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 1023, 2003.
- [7] 조우성, 문성일, 김영조, 이윤희, 주병권, "이산화질소 감지용 다중벽 탄소나노튜브 가스 센서의 제작 및 감응 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 3호, p. 294, 2004.
- [8] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", Science, Vol. 286, p. 1127, 1999.
- [9] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, and M. Korobov, "Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: Toward solutions of pristine nanotubes", J. Phys. Chem. B, Vol. 104, p. 8911, 2000.
- [10] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, B. P. J. Zimmerman, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, "Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents", J. Phys. Chem. B, Vol. 103, p. 4318, 1999.
- [11] Z. Gu, H. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and J. L. Margrave, "Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination", Nano Lett., Vol. 2, p. 1009, 2002.
- [12] Y. Show, Y. Yabe, T. Izumi, and H. Yamauchi, "Development of triode type RF plasma enhanced CVD equipment for low temperature growth of carbon nanotube", Diamond and Related Materials, Vol. 14, p. 1848, 2005.
- [13] C. J. Lee and J. Park, "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition", Carbon, Vol. 39, p. 1891, 2001.