전처리를 이용한 탄소 나노 섬유의 균일한 SnO₂ 코팅막 형성

김동하·류도형·최병준*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Formation of Uniform SnO₂ Coating Layer on Carbon Nanofiber by Pretreatment in Atomic Layer Deposition

Dong Ha Kim, Doh-Hyung Riu and Byung Joon Choi*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Scienceand Technology, Seoul 01811, Republic of Korea (Received January 31, 2018; Revised February 9, 2018; Accepted February 11, 2018)

Abstract Carbon nanofibers (CNF) are widely used as active agents for electrodes in Li-ion secondary battery cells, supercapacitors, and fuel cells. Nanoscale coatings on CNF electrodes can increase the output and lifespan of battery devices. Atomic layer deposition (ALD) can control the coating thickness at the nanoscale regardless of the shape, suitable for coating CNFs. However, because the CNF surface comprises stable C–C bonds, initiating homogeneous nuclear formation is difficult because of the lack of initial nucleation sites. This study introduces uniform nucleation site formation on CNF surfaces to promote a uniform SnO₂ layer. We pretreat the CNF surface by introducing H_2O or Al_2O_3 (trimethylaluminum + H_2O) before the SnO₂ ALD process to form active sites on the CNF surface. Transmission electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy both identify the SnO₂ layer morphology on the CNF. The Al_2O_3 -pretreated sample shows a uniform SnO₂ layer, while island-type SnO_x layers grow sparsely on the H_2O -pretreated or untreated CNF.

Keywords: Atomic layer deposition, Oxidation and coatings, Functionalization, Nanostructuring

1. 서 론

분말 형상의 재료는 높은 비표면적으로 인한 반응성을 통해 리튬 이온 이차 전지, 캐패시터, 연료전지, 촉매와 같 이 기능성 재료 분야에 많이 사용되어 왔다. 특히 탄소 나 노 섬유(carbon nanofibers; CNF)는 큰 비표면적과 함께 높은 전기전도성을 가지고 있다. 따라서 리튬 이차 전지 전극, 캐패시터 전극, 연료전지 촉매 지지체와 같은 기능 성 분말 재료로써 촉망받고 있다.

최근에는 기존 분말 재료의 한계를 뛰어 넘기 위해 분 말을 코팅하여 코어-쉘 구조를 만드는 연구가 활발히 진행 되고 있다. 여러 코팅 방법 중에서 특히, 원자층 증착법 (atomic layer deposition; ALD)은 옹스트롬(Å) 단위에서 증 착 막의 정밀한 두께 조절이 가능하고, 단차 피복성이 높아 복잡한 형상의 분말을 균일하게 코팅하는데 용이하다[1]. 이 러한 장점 때문에 복층 탄소나노 튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 분말에 VO₂를 증착하여 캐패시터의 용량을 높이거나[2], 리튬 이온 이차전지 전극의 보호층으 로 사용하여 전극 수명을 늘리는 물성을 향상시키는 연구 가 되어왔다[3, 4]. 뿐 만 아니라, 고분자 분말을 형판으로 이용하여 TiO₂ 리본을 만들어 리튬 이차 전지의 전극으로 사용하는 다양한 분말 ALD 코팅에 관한 연구들이 보고되 고 있다[5].

그러나 CNF와 같은 탄소 원자 간 결합으로 이루어진 안정한 표면을 가진 분말에 있어서는, 반응성이 낮은 전구 체 물질을 이용한 균일한 ALD 증착이 용이하지 않다[6]. 본 연구에서는 CNF의 표면 전처리를 통해 ALD 코팅막의 균일도를 제어함으로써 코팅막의 형상을 제어하는 방법을

^{*}Corresponding Author: Byung Joon Choi, TEL: +82-2-970-6641, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: bjchoi@seoultech.ac.kr

제안하려고 한다. 기존에 ALD를 이용해 HfO₂ 박막을 형 성하기 전에 H₂O 증기를 Pt 기판 표면에 분사하는 전처리 과정을 통해, 향상된 HfO₂/Pt 계면 특성을 얻어 캐패시터 의 전기적 특성을 향상시킨 연구 결과가 있었다[7]. 본 연 구에서는 이와 유사한 과정의 전처리를 분말 코팅 공정에 적용해 CNF 표면에 핵 생성 자리를 증가 시켜, 보다 균일 한 5 nm 두께의 SnO₂ 코팅막을 형성시키고자 했다.

2. 실험 방법

CNF 분말은 전기방사(electrospinning)와 열처리의 단계 를 거쳐 제작되었다. 전구체 용액은 polyacrylonitrile(PAN, M_w=150,000)를 N,N-dimethylformamide(DMF) 용매에 10 wt% 비율로 섞은 뒤 5시간 동안 교반 시켰다. 전기방 사는 0.03 mL/h의 전구체 분출 속도를 가지고 10%의 습 도 속에서 13 kV의 전압차를 가지고 진행되었다. 분출 바 늘과 콜렉터의 거리는 15 cm로 유지되었다. 이렇게 제작 된 PAN 나노 섬유는 공기중에서 280°C의 온도로 안정화 를 2시간 동안 거친 뒤, N₂(99.999%) 분위기에서 800°C의 온도에서 탄화 시켰다.

ALD 공정은 상용 원자층 증착 장비(Atomic Classic, CN-1)를 사용했다. ALD 공정 모식도는 그림 1에 나타냈다. 본



Fig. 1. Schematics of the ALD system.

연구에서는 CNF를 분말 코팅용 소형 리액터에 장입 하여 챔버 중심부에 놓고 ALD 공정을 진행했다. SnO, 코팅에 앞서 챔버에 장입된 진공 상태에서 CNF 표면 전처리 (pretreatment)를 시행했다. H₂O 증기를 이용한 전처리와 매우 얇은 두께의 Al₂O₃막을 코팅하는 전처리를 각각 시행 했다. 시편은 전처리 없이 SnO2 막을 코팅한 시편(SnO2/ CNF), H₂O 전처리 후 코팅한 시편(SnO₂/H₂O/CNF), Al₂O₃ 전처리 후 코팅한 시편(SnO₂/Al₂O₂/CNF)으로 세 종류를 제 작했다. Al₂O₃의 전구체로는 trimethyl aluminum(TMA)와 H₂O 를 사용하였고, SnO2의 전구체로는 tetrakis-dimethylamino tin(TDMASn)과 H₂O를 사용했다. H₂O 전처리는 161°C에서 1분 H₂O 주입-1분 N₂ 퍼지 과정을 3회 반복했다. Al₂O₃ 전 처리는 161℃에서, 1초 TMA 주입-5초 N2 퍼지-0.5초 H2O 주입-25초 N2 퍼지의 순서로, 0.5 nm의 두께를 목표로 5 사이클 공정이 진행되었다. SnO₂ ALD 역시 161℃에서, 1 초 TDMASn 주입-15초 N, 퍼지-1초 H,0주입-25초 N, 퍼 지 순서, 5 nm 두께를 목표로 105 사이클 진행되었다. 이 때 TDMASn은, 60°C로 가열된 캐니스터에서 N2 60 SCCM(standard cubic centimeter per minute) 캐리어 가스 에 의해 챔버로 주입 되었다. 모든 퍼지 과정은 N₂ 200 SCCM의 유량으로 진행되었다.

CNF와 코팅막의 분포와 형상을 확인하기 위하여 투과 전자현미경(transmission electron microscope, JEM-2100F, JEOL; TEM)분석과 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive spectroscopy; EDS)을 사용했다. 시편 표면의 화 학적 결합 에너지와 조성을 파악하기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 진 행했다. 10 nm 이상으로 두껍게 코팅된 SnO₂ 코팅막과 CNF는 주사전자현미경(scanning electron microsope; SEM)



Fig. 2. Low- and high-resolution TEM images of (a) (b) untreated SnO₂/CNF, (c) (d) H₂O pretreated SnO₂/H₂O/CNF, (e)(f) Al₂O₃ pretreated SnO₂/Al₂O₃/CNF specimen. (g) EDS elemental mapping of SnO₂/Al₂O₃/CNF.



Fig. 3. EDS line profiles of (a) untreated SnO₂/CNF, (b) Al₂O₃ pretreated SnO₂/Al₂O₃/CNF.

을 이용해 관찰 되었다.

3. 결과 및 고찰

전처리에 따른 SnO, 코팅막의 분포와 형상을 TEM을 이용해 확인한 결과를 그림 2(a)-(f)에 나타냈다. 그림 2 (a), (b)는 전처리가 없는 SnO₂/CNF 시편에 대한 저배율 및 고배율 TEM 사진이다. CNF 전체에서 불균일한 SnO₂ 막 형상을 나타냈다. 이는 CNF 표면의 안정한 C-C 결합 에 의해 SnO₂의 핵생성이 용이하지 않았기 때문이라 판단 된다. 그림 2(c), (d)는 H₂O 전처리 후 ALD 코팅한 SnO₂/ H₂O/CNF 시편의 TEM 사진이다. 전처리가 없었던 SnO₂/ CNF 시편에 비해 많은 SnO₂ 막이 관찰되었으나, 그림 2(d)의 고배율 TEM 사진을 통해 SnO, 막이 불연속적으로 형성된 것을 확인했다. 반면, 그림 2(e), (f)에서 보이는 바 와 같이 Al₂O₃ 전처리 후 코팅한 SnO₂/Al₂O₃/CNF 시편에 서는 균일하고 연속적인 약 4.8 nm 두께의 SnO2막을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 2(g)에 나타낸 원소별 EDS 매핑 (mapping) 분석 결과를 통해, Al₂O₃와 SnO₂ 코팅막이 CNFs 표면 위에 고르게 형성된 것을 확인 할 수 있었다. TEM-EDS 원소별 매핑 분석을 통해 H₂O 전처리는 큰 효 과가 없었지만 Al₂O₃ 전처리는 SnO₂ 코팅막의 균일도를 크게 향상시키는 효과가 있는 것으로 확인되었다.

그림 3(a), (b)는 전처리 없는 SnO₂/CNF 시편과 Al₂O₃ 전처리한 SnO₂/Al₂O₃/CNF 시편의 EDS line profile 분석 결과이다. 그림 3(a) 하단에 나타난 바와 같이 CNF 표면 에서 약하고 불균일한 Sn L 신호를 관찰 할 수 있었다. 반 면 그림 3(b)의 SnO₂/Al₂O₃/CNF 표면에서는 강한 Sn L series와 O K series를 확인 할 수 있었다. 이는 SnO₂가 균 일하고 두껍게 올라 간 것을 나타낸다. Al K series의 신 호는 1 nm 이하의 얇은 두께로 인해 CNF 표면에서 매우



Fig. 4. XPS spectra of C 1s in SnO_2/CNF and $SnO_2/Al_2O_3/CNF.$

약하게 확인 할 수 있었다.

CNF 표면이 가지는 화학 결합의 종류를 파악하기 위해 전처리 없는 SnO₂/CNF 시편과 Al₂O₃ 전처리한 SnO₂/ Al₂O₃/CNF 시편의 XPS 분석을 진행했다. 그림 4는 두 시 편의 C 1s 스펙트럼을 나타냈다. C-C 결합은 284.5 eV, C-O 결합은 286.0 eV, C=O 결합은 287.4 eV, 그리고 O-C=O 결합은 288.9 eV의 결합 에너지를 각각 가진다[6]. 이때, C-C 결합은 CNF 내 탄소 간의 결합을 나타내고, C-O 결 합과 C=O 결합은 표면의 히드록실기(hydroxyl group, -OH) 를 나타낸다. 이는 CNF 표면의 탄소가 수분과 결합되거 나, 금속산화물과 산소를 공유하는 결합을 가지는 것을 나 타낸다. 측정한 시편의 양이 일정치 않기 때문에 전체적으 로 강한 C 1s 신호가 Al₂O₃ 전처리한 시편에서 검출 되었 는데, 그림 4에서는 정규화 시킨 C-C 결합 신호 크기에 대 해 SnO₂/Al₂O₃/CNF 시편에서 236.0 eV와 287.4 eV 부근 의 히드록실기를 나타내는 결합 에너지 신호가 더 큰 것



Fig. 5. XPS spectra of Sn 3d in (a) $SnO_2/Al_2O_3/CNF$ and (b) $SnO_2/CNF.$

으로 확인 되었다. 이와 같이 더 강해진 히드록실기 신호 를 통해 CNF에 더 균일하게 코팅막이 형성된 결과를 다 시 확인 할 수 있다.

SnO2 코팅막의 화학 조성을 확인하기 위해 전처리 없는 SnO₂/CNF 시편과 Al₂O₃ 전처리한 SnO₂/Al₂O₃/CNF 시편 의 Sn 3d XPS 스펙트럼을 분석했다. 두 시편에서 모두 금 속상의 Sn⁰ 신호는 확인되지 않았다. 그러나 Sn의 산화 상 태가 두 시편에서 다른 것으로 확인되었다. Sn는 그 산화 상태에 따라 Sn²⁺는 약 486.3 eV의 결합에너지를 가지고, Sn⁴⁺는 약 487.3 eV의 결합 에너지를 가진다[9]. 이에 따라 Sn 3d 스펙트럼을 픽 분리(peak deconvolution)한 결과, SnO₂/Al₂O₃/CNF 시편은 약 2:1, SnO₂/CNF 시편은 약 1:1 의 Sn⁴⁺: Sn²⁺ 픽 면적 비율을 나타냈다. 예상과는 달리, 준 안정상인 SnO가 상당량 형성된 것으로 보이는데, 이는 CNF 표면과 코팅막과의 경계면에서 형성된 층간막 (interfacial layer)일 가능성, 비정질상에서 보이는 끊어진 결합(dangling bond)의 가능성이 있다. 여기서는 Al₂O₃ 전 처리에 의해 CNF 표면이 Al₂O₃ 막으로 얇게 코팅되어, 그 위로 반응하는 TDMASn이 층간막 형성 없이 SnO₂에 가 까운 화학 조성비를 가질 수 있기 때문인 것으로 생각 된 다. Sn²⁺(SnO) 형성에 대한 추가적인 분석이 요구 된다.

Al₂O₃ 전처리를 한 시편에서 균일하면서 연속적인 SnO₂ 막이 형성 된 이유는 Al₂O₃의 전구체인 TMA의 반응성이



Fig. 6. Schematic of Al₂O₃ pretreatment effect.

SnO₂의 전구체인 TDMASn보다 높기 때문인 것으로 보인 다. 각 물질의 반응성은 ALD 증착 과정의 활성화 에너지 를 밀도범함수이론(density function theory; DFT)으로 계 산한 문헌을 통해 비교했다. 여기서 ALD 흡착 반응에 대 한 활성화 에너지가 낮을수록 반응성이 높은 것을 의미한 다. ALD 반응에서는 반응 물질 분자는 물리적 흡착과 화 학적 흡착이 순차적으로 일어나야 한다. 모든 흡착과정을 고려하면, TMA의 활성화 에너지는 0.52 eV 이고 TDMASn 는 1.08 eV, H₂O는 약 0.7 eV로 보고 되었다[8-10]. 따라서 CNF의 안정된 표면의 적은 활성화 자리에 TMA가 보다 쉽게 반응하고, 잇따라 주입되는 H₂O 분자가 흡착하여 더 많은 핵 생성 자리가 만들어졌다고 판단된다. 이러한 전처 리에 따른 균일한 핵 생성 원리를 그림 6에 나타냈다.

끝으로 그림 7은 CNF에 전처리 없이 SnO₂ ALD 공정 을 각각 273, 500, 700 사이클 진행한 시편의 SEM 사진 이다. 사진에 표시한 바와 같이 각각 약 15 nm, 32 nm, 그리 고 40 nm 두께를 나타냈다. ALD 공정을 오래 진행하면, 낮 은 반응성을 가진 전구체들도 충분히 반응하여 비교적 균일 한 코팅막이 형성된 것으로 확인된다. 이때 얻어진 막의 두께는 모두 10 nm 이상으로 두꺼워, ALD 공정에서 요구 되는 수 nm 이하의 코팅막에서 나타나는 불균일도와 형 상 변화는 관찰되지 않는 영역이라고 할 수 있다.



Fig. 7. SEM images of SnO₂ ALD 273, 500, 700 cycles on CNFs without pretreatment.

4. 결 론

SnO₂ ALD 공정 전에 H₂O 전처리와 Al₂O₃ 전처리를 통 하여 안정한 CNF 표면에 균일한 코팅막을 형성하고자 했 다. 그러나 H₂O 전처리는 균일한 코팅막 형성에 크게 영 향을 미치지 못하였고, Al₂O₃ 전처리를 통해서 균일한 SnO, 코팅막을 형성할 수 있었다. TEM-EDS 분석을 통하 여 1 nm 이하의 Al₂O₃층이 CNF 표면의 구조를 크게 변화 시키지 않고 SnO2의 핵 생성 자리 형성 역할을 효율적으 로 수행한 것이 확인되었다. XPS 화학 분석을 통해 확인 한 결과, 전처리를 하지 않은 CNF 표면에는 상당량의 Sn²⁺(SnO)가 형성되었으나, Al₂O₃ 전처리를 통해 화학 조 성비가 맞는 SnO₂ 코팅막을 얻을 수 있었다. 본 연구는 안 정한 표면에 반응성이 낮은 ALD 전구체로 매우 얇은 코 팅막을 형성 할 때, 균일한 박막을 얻을 수 있는 전처리 방법을 제안했다. 이 결과를 토대로 다양한 표면 상태를 갖는 분말에 코팅막을 입혀 기능성 분말 재료의 표면을 활성화 시키거나 기능성을 부여하는 데 응용할 수 있을 것으로 기대 된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으

로 수행되었습니다.

References

- D. H. Kim and B. J. Choi: J. Korean Powder Metall. Inst., 23 (2016) 170.
- [2] S. Boukhalfa, K. Evanoff and G. Yushin: Energy Environ. Sci., 5 (2012) 6872.
- [3] Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. A. Riley, S. H. Kang, A. C. Dillon, M. D. Groner, S. M. George and S. H. Lee: Adv. Mater., 22 (2010) 2172.
- [4] L. A. Riley, A. S. Cavanagh, S. M. George, Y. S. Jung, Y. Yan, S. H. Lee and A. C. Dillon: Chem. Phys. Chem., 11 (2010) 2124.
- [5] S. W. Kim, T. H. Han, J. S. Kim, H. J. Gwon, H. S. Moon, S. W. Kang, S. O. Kim and K. S. Kang: ACS Nano, 3 (2009) 1085.
- [6] G. H. An and H. J. Ahn: Carbon, 65 (2013) 87.
- [7] C. M. Lin, Y. T. Chen, C. H. Lee, H. C. Chang, W. C. Chang, H. L. Chang and C. W. Liu: J. Electrochem. Soc., 158 (2011) H128.
- [8] Y. Widjaja and C. B. Musgrave: Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 3304.
- [9] J. T. Tanskanen and S. F. Bent: J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 19056.
- [10] J. F. Moulder, J. Chastain and R. C. King: Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota (1995).