

## ICP-CVD 방법에 의해 성장된 탄소나노튜브의 Ni 및 Co 촉매 두께에 따른 구조적 물성 및 전계 방출 특성 분석

김종필, 김영도, 박창균, 엄현석, 박진석  
한양대학교 전자전기 제어계측공학과

### Characterization of structural and field emissive properties of CNTs grown by ICP-CVD method as a function of Ni and Co catalysts thickness

Jong-Pil KIM, Young-Do KIM, Chang-Kyun PARK, Hyun-Seok UHM, Jin-Seok PARK  
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) were grown on the TiN-coated silicon substrate with different thickness of Ni and Co catalysts layer at 600°C using inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD). The Ni and Co catalysts were formed using the RF magnetron sputtering system with various deposition times. It was found that the growth of CNTs was strongly influenced by the surface morphology of Ni and Co catalysts. With increasing deposition time, the thickness of catalysts increased and the grain boundary size of catalysts increased. The surface morphology of catalysts and CNTs were elucidated by SEM. The Raman spectrum further confirmed the graphitic structure of the CNTs. The turn-on field of CNTs grown on Ni and Co catalysts was about 2.7V/ $\mu\text{m}$  and 1.9V/ $\mu\text{m}$  respectively. Field emission current density of CNTs grown on Ni and Co catalysts was measured as 11.67mA/cm<sup>2</sup> at 5.5V/ $\mu\text{m}$  and 1.5mA/cm<sup>2</sup> at 5.5V/ $\mu\text{m}$  respectively.

를 이용하여 촉매금속 Ni과 Co를 200 $\mu\text{m}$  홀(hole) 패턴을 갖는 음영처리(shadow) 마스크를 이용하여 증착하였다. Ni 박막의 경우 공정압력 3mTorr, RF 전력 250W, 기판온도 200°C, Ar 가스 30sccm, 그리고 증착시간을 1~5분으로 변화시키면서 증착하였다. Co 박막의 경우에는 공정압력 5mTorr, RF 전력 100W, 기판온도 200°C, Ar 가스 30sccm, 그리고 증착시간을 10~30분으로 변화시키면서 증착하였다. 이러한 Ni 과 Co의 증착시간에 따른 각 시료의 이름(sample ID) 및 증착물을 표1에 정리하였다. 탄소나노튜브 성장 공정은 크게 두가지 단계로 나뉘는데, 첫 번째 단계는 플라즈마 식각 공정이며, 두 번째 단계는 탄소나노튜브 성장 공정으로 구분된다. 플라즈마 식각 공정을 위해 먼저 Ni 과 Co 촉매층이 증착된 기판을 600°C에서 20분간 가열한 후, 암모니아(NH<sub>3</sub>) 300sccm을 주입하여 RF 플라즈마를 이용, 기판온도 600°C, 공정압력 2.5Torr, RF 전력 250W에서 3분간 식각 공정을 수행하였다. 두 번째 단계로서 탄소나노튜브 성장시에는 원료가스인 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 100sccm과 희석가스인 암모니아(NH<sub>3</sub>) 300sccm을 혼합하여 기판온도 600°C, 공정압력 2.5Torr, RF전력 250W 조건에서 10분 동안 성장시켰다.

## 1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes)는 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성, 그리고 뛰어난 전계 방출 특성 등으로 인해 여러 분야에서 응용 가능성이 높아 최근 활발한 연구가 진행되고 있다 [1]. 특히 기존 이미터(emitter)에 비해 높은 종횡비(aspect ratio)로 인한 전계 인핸스먼트 인자(field enhancement factor)가 커 낮은 전계(-5V/ $\mu\text{m}$ )에서도 높은 전류(1A/cm<sup>2</sup>)를 방출할 수 있어 차세대 전자빔원(electron beam source)으로 주목받고 있다[2]. 또한, 화학기상증착(CVD)법과 촉매의 패턴 기술의 발전으로 실리콘 기판 위에 탄소나노튜브의 구조제어가 어느 정도 가능하게 되었다[3]. 그러나, 탄소나노튜브는 촉매의 증착조건 및 식각기술과 합성조건에 따라 구조 및 전자방출 특성이 매우 크게 변하여 전자소자 공정시 탄소나노튜브의 구조제어 문제가 대두되고 있다. 특히, 촉매의 증착 두께에 따라 탄소나노튜브의 구조와 물성이 변한다고 보고되고 있으나[4], 그에 따른 전계 방출 특성 및 구조적 변화에 대한 정량적인 결과는 기존에 보고된 바가 거의 없다.

증착된(as-depo) Ni 및 Co 촉매금속 박막의 표면 형태와 암모니아 가스를 이용해 전 처리된 Ni 및 Co 촉매의 표면 형상, 그리고 성장된 탄소나노튜브의 형태는 SEM(JSP-6330F, JEOL)을 이용하여 거시적인 촉매의 결정립 및 결정립계(grain and grain boundary)의 크기 그리고 합성된 탄소나노튜브의 직경 및 길이를 산출하였다. 또한, 성장된 탄소나노튜브내의 탄소결합상은 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 400~2500cm<sup>-1</sup>범위에서 스펙트럼을 측정 후 Peakfit v.4.0 프로그램을 이용하여 1580cm<sup>-1</sup> 부근의 피크(G-밴드)와 1320cm<sup>-1</sup> 부근의 피크(D-밴드)의 상대적인 크기(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)를 Ni 및 Co 촉매의 증착시간의 함수로 정량적으로 분석하였다. Raman 분광법에 사용된 광원은 514.532nm 파장의 Ar 레이저이며, 측정시 레이저의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 전력(3mW)으로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8cm<sup>-1</sup> 이었다. 또한 자체 제작한 전계 방출 특성 분석장치 (field emission characterization system)을 이용하여, 성장된 탄소나노튜브의 전류-전압 특성을 측정 후, Fowler-Nordheim 식[6]을 이용, 문턱전계(turn-on field) 및 전계 인핸스먼트 인자를 산출한 후, 성장된 탄소나노튜브의 구조 및 탄소결합구조와의 상관관계를 도출하였다. 전계 방출 특성 분석장치의 진공은 2×10<sup>-6</sup>Torr이하를 유지하였고, 4개의 electrical feedthrough와 애노드(anode) 공통접지를 이용, 한번의 초고진공 작업으로 4개의 다이오드 형태(diode configuration)를 갖는 탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 측정하였다. 음극과 양극(anode)은 200 $\mu\text{m}$  간격을 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 절연되었으며, 양극은 15 $\mu\text{m}$ cm의 비저항을 갖는 ITO유리를 사용하였고, TiN 접지전극은 2 $\mu\text{m}$  반경을 갖는 텅스텐재질의 프루브(probe) 팁을 이용하여 회로를 구성하였다. 측정시 사용된 SMU(source measure unit)는 1.1kV에서 10mA, 혹은 110V에서 100mA구간에서 pA이하의 분해능을 갖는 Keithley 237을 사용하였고, 측정된 전류-전압 데이터는 Labview v.6i 프로그램과 IEEE 488 GPIB 통신을 이용하여 수집하였다. 또한 문턱전압의 감소와 높은 전계 인가시 발생하는 전자의 불안정한 방출을 최소화하기 위해 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 15분간 burn-in을 수행하고, 전압증가 모드(voltage sweep mode)에서 5차례 이상 실험을 수행한 후, 전계 방출 특성을 분석하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

본 연구에서는 탄소나노튜브의 합성을 위해 먼저 500 $\mu\text{m}$  두께와 1~30 $\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 습식 세정된 p-type Si(100) 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 약 137nm 두께와 약 175 $\mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 TiN 박막을 증착하였다. TiN 증착시 내부 최대 도달 압력은 2×10<sup>-6</sup>Torr 였으며, 공정압력 5mTorr (Ar/N<sub>2</sub>=6:1), DC 전력 300W와 기판온도 300°C에서 증착하였다. TiN 박막의 역할은 Si 기판과 촉매 금속의 접착력을 향상시키고, 전계 방출 측정시 음극(cathode)전극으로 사용하기 위함이다[5]. 탄소나노튜브 합성을 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를

표1 각 시료 제작에 사용한 촉매의 종류 및 증착조건

Ni Sample ID	증착시간(min)	Co Sample ID	증착시간(min)
Ni01	1	Co10	10
Ni02	2	Co15	15
Ni03	3	Co20	20
Ni05	5	Co30	30
증착률	~25nm/min	증착률	~9nm/min

## 2.2 결과 및 고찰

촉매두께에 따른 촉매 결정립의 크기를 살펴보면, Ni 촉매의 두께가 25~130nm로 증가할 때, 촉매 결정립의 크기는 35~50nm로 증가하였으며, Co의 경우도 촉매의 두께가 90~270nm로 증가하면, 결정립의 크기도 30~40nm로 증가하였다. Ni 및 Co 두 촉매 모두 두께가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였고, Co 촉매의 경우 Ni 촉매 보다 두께가 더 크게 변화하였으나, 결정립 크기는 오히려 더 작게 변화함을 알 수 있었다. 또한 600°C에서 암모니아 플라즈마 식각 후 표면을 관찰하면 Co의 결정립 크기는 크게 변하지 않았으나, Ni은 TiN 기판과 열평창 계수의 차이로 응집(agglutination)되는 현상이 나타났다[7].

그림1은 Ni 및 Co 촉매의 플라즈마 전처리 전·후의 표면과 그 위에 성장된 탄소나노튜브의 SEM 표면 및 단면 사진을 나타낸 것이다. 그림1 (a)와 (c)에 삽입된 사진은 플라즈마 식각을 수행한 후의 촉매 금속 표면에 대한 SEM 사진이다. 그림1 (a)에서 Ni 촉매의 경우 플라즈마 식각 이전에는 비교적 일정한 크기의 결정립들이 균일하게 분포되어 있으나, 플라즈마 식각 이후에는 결정립들이 응집화 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이에 반해 그림1 (c)의 Co 촉매의 경우는 결정립의 크기가 플라즈마 식각 이후에도 전과 거의 유사하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 상승된 온도에서 발생하는 두 금속의 이동도 차이에 의한 것으로 사료된다[7]. 또한, 그림1 (b) 및 (d)에 나타난 바와 같이 플라즈마 식각 후 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진들에 대한 비교로부터 Ni 보다 Co 촉매 위에서 보다 수직한 탄소나노튜브가 성장함을 알 수 있다. 이렇게 성장형태가 다르게 나타나는 원인은 Ni에 비해 Co의 촉매 결정립이 훨씬 조밀하게 형성되었고, 이 촉매층을 매개로 성장한 탄소나노튜브 역시 Co촉매를 사용한 경우 Ni촉매를 사용하였을 때 보다 더 밀도가 높게 성장하였다. 즉 탄소나노튜브들 사이에서 서로 성장하면서 밀어내는 힘에 의해 수직으로 곧게 성장되었다고 판단된다[8]. Ni 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 길이는 1.2~2.2  $\mu\text{m}$ , 직경은 45~70nm로 나타났으며, Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 길이는 1.4~1.6  $\mu\text{m}$ , 직경은 40~80nm로 산출되었다. 이 결과로부터 본 연구에서는 플라즈마 식각 후 촉매 표면의 결정립 형상에 따라 이후 성장되는 탄소나노튜브의 형태가 달라지며, 탄소나노튜브의 구조적 형태를 촉매의 증착 시간을 조절하여 증착 두께를 변화시킴으로써 조절 가능함을 확인할 수 있었다.

그림2에는 Ni 및 Co 촉매의 두께를 변화시키면서 성장시킨 탄소나노튜브의 Raman 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 일반적으로 탄소나노튜브의 Raman 스펙트럼은 1580 $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크와 1320 $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크가 함께 나타난다. 1580 $\text{cm}^{-1}$ (G-밴드)의 부근의 피크는 성장된 탄소나노튜브가 sp<sup>2</sup>결합 이 외에 sp<sup>3</sup>결합을 포함하고 있음을 의미하며, 1320 $\text{cm}^{-1}$ (D-밴드)의 부근의 피크는 성장된 탄소나노튜브가 sp<sup>2</sup>결합 이외에 sp<sup>3</sup>결합을 포함하고 있음을 의미한다. Co 촉매에 비해 Ni 촉매를 사용하였을 때 결합이 상대적으로 적게 나타났고, 1740 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 2차 피크가 나타나지 않은 것으로부터, 성장된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(multi wall carbon nanotubes, MWNTs)임을 알 수 있었다. 또한, 이러한 Raman 스펙트럼으로부터 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비를 산출하여 그 값을 그림3에 정리하였다. 그림3에서 보는 바와 같이 Ni 및 Co 촉매의 두께에 따라 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비가 감소하다 두께가 어느 일정 수준에 도달하게 되면 다시 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 이유는 탄소나노튜브의 성장을 위해서는 촉매 결정립이 임계 크

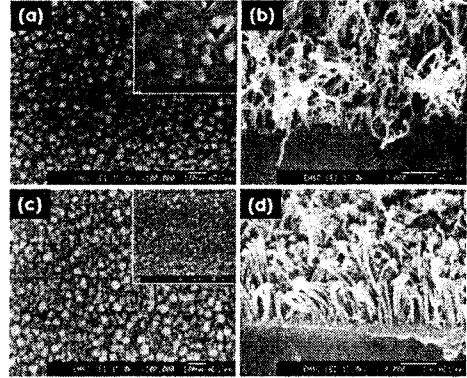


그림1 촉매금속 표면 및 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진

- (a) 플라즈마 식각 처리 전·후의 Ni 표면
- (b) Ni촉매 위에서 성장한 탄소나노튜브
- (c) 플라즈마 식각 처리 전·후의 Co 표면
- (d) Ni촉매 위에서 성장한 탄소나노튜브

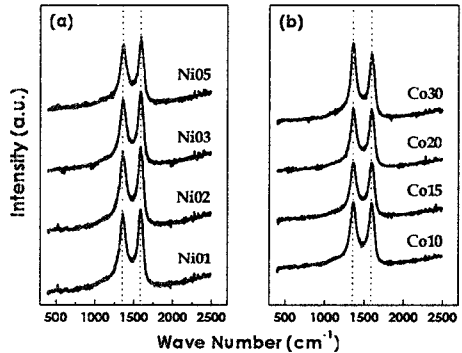


그림2 (a) Ni, (b) Co 샘플에 성장된 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼

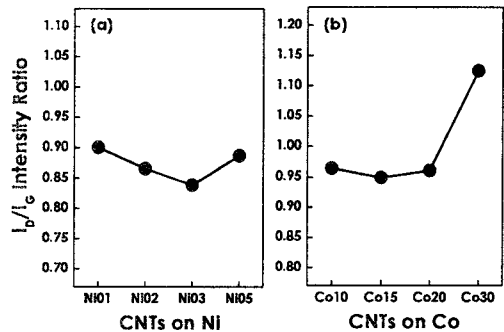


그림3 (a) Ni, (b) Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비

기에 도달해야 하는데, 증착 시간이 짧으면 임계 크기를 갖는 촉매 결정립의 밀도가 떨어지므로 비정질 탄소 불순물들이 생성되고, 임계 크기에 도달하는 순간에는 결정성이 좋아지지만, 그 이상이 되면 오히려 결정성이 떨어지기 때문이다. 즉, 원료 가스가 촉매금속의 표면을 통해 확산하면서 탄소나노튜브가 성장되는데 촉매금속의 두께가 너무 두꺼워지면 촉매의 결정립 크기도 증가하여 확산 경로가 길어져 탄소나노튜브의 합성이 잘 이루어지지 않아 이러한 결과가 나타났다고 사료된다[9].

그림4는 Ni 및 Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성의 결과를 나타낸 것이며, 측정된 전류밀도 및 전계값을 Fowler-Nordheim 식 (1)을 이용하여  $\ln(I/E^2)$  vs.  $1/E$  plot으로 변환하여 그림4에 삽입하였다[6]. 식(1)에서  $J$ 는 전류밀도,  $E$ 는 인가된 전계값이며,  $\phi$ 는 탄소나노튜브의 일함수(4.9eV)이다[10].

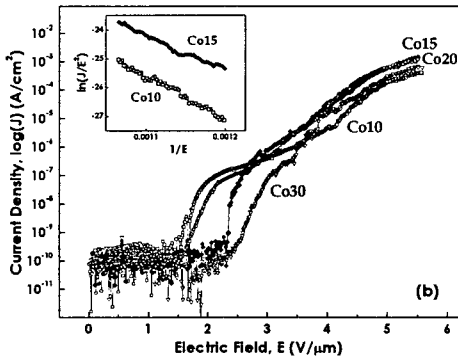
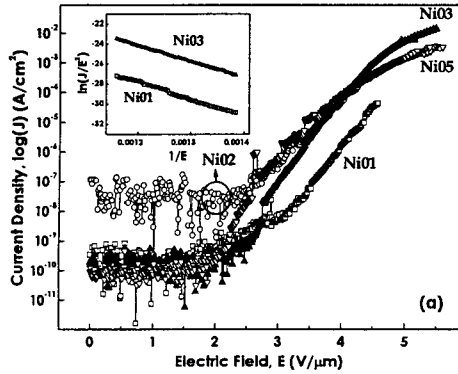


그림4 (a) Ni, (b) Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성 및 F-N plot

Fowler-Nordheim의 전계 방출 이론에 따르면 높은 전계와 전류 대역에서는 직선의 형태를 나타내게 되는데, 본 연구 결과에서도 그림 4에서 보는 바와 같이 유사한 경향이 나타났으며, 이는 탄소 나노튜브로부터의 전자방출이 전계 방출에 의한 것임을 나타낸다.

$$J = \frac{1.56 \times 10^{-6} E^2}{\phi} \exp \left[ - \frac{6.83 \times 10^7 \phi^{1.5}}{E} \right] \quad (1)$$

Ni 및 Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 J-E 특성으로부터 문턱전계는 각각 2~3V/μm와 1.5~2.5V/μm였으며, 전계를 5.5V/μm로 인가하였을 때 각각 0.425~11.67mA/cm² 및 0.38~1.5mA/cm²의 높은 전류밀도를 나타냈다. 본 연구에서 문턱전계는 방출전류의 크기가 1nA가 되기 시작하는 전계값으로 정의하였다. Ni 및 Co 촉매의 두께에 따른 탄소나노튜브의 방출 전류밀도를 5.5V/μm의 전계에서 측정하였으며 이를 그림5에 정리하였다. Ni 촉매의 경우 Ni03(두께 75nm)의 탄소나노튜브가 가장 높은 전류밀도 11.67mA/cm²를 나타냈으며, Co 촉매의 경우 Co15(두께 135nm)의 탄소나노튜브가 가장 높은 전류밀도 1.5mA/cm²를 나타내었다. Ni 촉매를 사용한 경우에 Co 보다 높은 방출 전류 특성을 나타내었다. 탄소나노튜브의 전계 방출 특성과 탄소결합상 사이의 관계를 조사하기 위해, 측정된 방출 전류밀도 값과 I<sub>0</sub>/I<sub>g</sub> 강도비를 비교·분석해 보면, 촉매의 종류에 관계없이 I<sub>0</sub>/I<sub>g</sub> 강도비가 가장 작은 값일 때 전류밀도가 가장 높은 것으로 나타났다. 즉 sp<sup>2</sup>탄소 결합상의 상대적 함유량이 적은 탄소나노튜브일수록 전류밀도는 낮게 측정되었고, sp<sup>2</sup>탄소결합상의 상대적 함유량이 많은 탄소나노튜브의 전류밀도는 높게 나타났다. 이 결과로부터 탄소나노튜브의 sp<sup>2</sup>탄소결합상이 우수할수록 전계 방출 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, Ni에 비해 Co 위에 성장된 탄소나노튜브가 수직적으로 곧게 성장하나, 전계 방출 특성은 Ni 위에 성장된 탄소나노튜브가 높게 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 탄소나노튜브의 전계 방출 특성은 구조적인 형태의 영향보다는 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 직경과 sp<sup>2</sup>탄소결합상에 지배적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

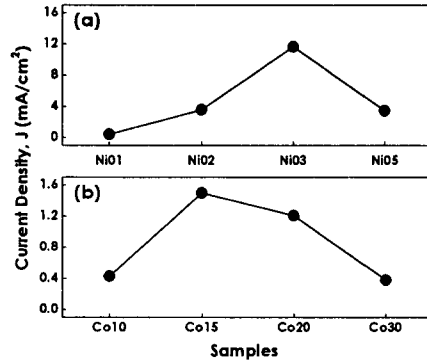


그림5 (a) Ni, (b) Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 전류 밀도 변화

### 3. 결론

본 연구에서는 다른 종류의 두 가지 촉매 금속으로 Ni 및 Co를 사용하였고, 촉매의 두께를 달리하여 ICP-CVD방법에 의해 탄소 나노튜브를 성장시켰다. 촉매의 증착 시간에 따라 증착 두께를 조절하여 촉매 결정립 크기를 변화함으로써 촉매 위에 성장된 탄소 나노튜브의 직경 및 길이를 조절할 수 있었다. 그리고 Co 촉매 위에 성장된 탄소나노튜브의 구조적 형태는 Ni 촉매 위에 성장된 경우보다 수직적으로 곧게 성장한 반면 직경은 더 크게 나타났다. 탄소나노튜브의 전류밀도는 Ni 촉매 위에 성장된 경우 11.67mA/cm², Co 촉매 위에 성장된 경우에는 1.5mA/cm²이었다. 또한 촉매의 증착 두께에 따라 탄소나노튜브의 결정성이 변화하는 것을 Raman 분광법을 통해 확인하였다. 기존에 언급되지 않은 전계 방출 특성을 Raman 분광법을 통한 I<sub>0</sub>/I<sub>g</sub> 강도비의 변화, 즉 탄소 나노튜브의 결정성으로 정량적으로 분석하였고, 탄소나노튜브의 구조적 형태보다는 sp<sup>2</sup>탄소결합상이 우수할수록 전계 방출 특성 또한 우수함을 알 수 있었다.

### [참고문헌]

- [1] E. Frackowiak and F. Beguin, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons", *Carbon*, 40, 1775-1787, 2002.
- [2] Y. T. Jang, Y. H. Lee, B. K. Ju, J. H. Ahn, C. K. Go, and G. S. Park, "Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube-electron gun", *Vacuum*, 68, 79-85, 2003.
- [3] W. D. Zhang, J. T. L. Thong, W. C. Tjui, and L. M. Gan, "Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes patterns by chemical vapor deposition for field emitters", *Diamond Relat. Mater.*, 11, 1638-1642, 2002.
- [4] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupasinghe, G. A. J. Amaralunga, 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.*, 90, 5308-5317, 2001.
- [5] S. C. Lim, Y. C. Choi, H. J. Jeong, Y. M. Shin, K. H. An, D. J. Bae, Y. H. Lee, N. S. Lee, and J. M. Kim, "Effect of Gas Exposure on Field Emission Properties of Carbon Nanotube Arrays", *Adv. Mater.*, 13, 1563-1567, 2001.
- [6] O. Goings, O. M. Kuttel, P. Groning, et al., "Field emission properties of carbon nanotubes", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(2), 665-678, 2000.
- [7] E. F. Kukovitsky, S. G. Lvov, N. A. Sainov, V. A. Shustov, and L. A. Chemozatonski, "Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth", *J. Chem. Phys. Lett.*, 355, 497-503, 2002.
- [8] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", *Science*, 283, 512-514, 1999.
- [9] T. P. Nolan, R. Sinclair, and R. Beyers, "Modeling of agglomeration in polycrystalline thin films: Application to TiSi<sub>2</sub> on a silicon substrate", *J. Appl. Phys.*, 71, 720-724, 1992.
- [10] J. B. Cui, J. Robertson, and W. I. Milne, "Field emission site densities of nanostructured carbon films deposited by a cathodic arc", *J. Appl. Phys.*, 89, 5707-5711, 2001.