

ICP-CVD 방법을 이용하여 Ni 및 Invar 촉매 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 구조적 물성 및 전계방출 특성

홍성태, 김종필, 박창균, 엄현석, 박진석
한양대학교 전자전자계측공학부

Structural properties and field-emission characteristics of CNTs grown on Ni and Invar catalysts employing an ICP-CVD method

Seong-Tae Hong, Jong-Pil Kim, Chang-Kyun Park, Hyun-Seok Uhm, Jin-Seok Park
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Carbon nanotubes (CNTs) are grown on the TiN-coated silicon substrate by varying the thickness of Ni and Invar426 catalyst layers at 600°C using an inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD). The Ni and Invar426 catalysts are formed using an RF magnetron sputtering system with various deposition periods. Characterization using various techniques, such as FESEM, HRTEM, and Raman spectroscopy, shows that the physical dimension as well as the crystal quality of grown CNTs are strongly changed by the kind and thickness of catalyst materials. It is also seen that Ni catalysts would be more desirable for vertical-alignment of CNTs compared with Invar426 catalysts. However, the CNTs using Invar426 catalysts display much better electron emission capabilities than those using Ni catalysts. The physical reason for all the measured data obtained are discussed to establish the relationship between structural properties and field-emissive properties of CNTs.

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 전기적, 기계적 특성을 갖는 차세대 신소재 재료로써, 나노크기의 소자에 대한 관심과 함께 고집적 메모리소자, 고용량 2차전지, 나노센서 등을 구현할 수 있는 가능성이 보고되고 있다. 특히 CNT가 갖는 다양한 물성 중 나노미터 크기의 작은 직경에 비하여 상대적으로 수백~수천 배의 높이를 갖는 뛰어난 종횡비(aspect ratio)와 높은 전류밀도 및 화학적, 열적 안정성 등의 특성은 전자방출 효율을 극대화시키고, 진공 패널 내에서의 이온 충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문에 전계방출 소자로써의 CNT 응용은 매우 구체화되고 있다[1]. CNT는 촉매의 종류와 합성방법에 따라 구조적, 전기적 특성이 크게 변한다. 일반적으로 탄소나노튜브를 합성하기 위해 Ni, Co, Fe와 Pd 및 Invar 등과 같은 금속촉매가 널리 사용되는데, 최근 Invar 촉매를 이용하여 성장된 CNT가 타 촉매로 성장된 것보다 종횡비가 크고, 기판과 수직정렬이 잘되어 전계방출 특성이 뛰어난 것으로 보고되고 있다[2]. 그러나 Invar 촉매를 이용한 탄소나노튜브의 성장에 관련된 보고는 소수이며[3], Invar 촉매의 두께가 구조적 물성과 전계방출 특성에 끼치는 영향에 관련된 정확하고 구체적인 규명이 매우 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 촉매의 종류(Ni, Invar426)와 두께를 변화시키면서 유도결합 플라즈마 화학기상 증착(inductively coupled plasma-chemical vapor deposition, ICP-CVD)법으로 CNT를 합성 후, FESEM과 HRTEM 및 Raman 분광법을 이용하여 구조적인 물성의 변화를 분석했으며, 그에 따른 전계방출 특성을 평가했다. 또한 구조적인 물성이 전계방출 성능에 미치는 영향을 정량적으로 비교·분석하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에서는 CNT를 합성하기 위해 먼저 500 μ m 두께와 1~30 Ω cm의 비저항을 갖는 습식 세정된 P-type Si (100) 기판

위에 음극과 기판사이에 흐르는 누설전류를 최소화시키기 위해 열 산화공정을 통하여 SiO₂를 200nm 증착 후, 그 위에 음영 처리된 마스크(shadow mask)와 DC 마그네트론(magnetron) 스퍼터(sputter)를 이용, 150nm의 두께와 175 μ cm의 비저항을 갖는 TiN을 증착했다. TiN 증착시 공정압력은 5mTorr(Ar:N₂=10:1)였으며, DC 전력과 기판온도는 각각 300W와 300°C였다. 또한 Ti의 빠른 질화와 비저항을 감소시키기 위해 기판에 RF 바이어스(124W, self bias: -400V)를 인가했다. TiN 박막의 역할은 Si 기판과 Ni 촉매 금속 사이의 계면에 접착력을 향상시키고, 전계방출 측정시 음극(cathode) 전극으로 사용하기 위함이다[4]. 전계차단효과(field-screening effect)를 최소화하기 위해 사진공정(photo-lithography process)을 이용하여 TiN 박막 위에 5 μ m 직경과 10 μ m 간격을 갖는 600 \times 600 디스크(disk) 어레이(array)를 제작 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용, Ni 및 Invar426(Fe 52wt%, Ni 42wt%, Cr 6wt%)을 증착, lift-off 공정을 통해 CNT 합성을 위한 촉매 증착 공정을 수행했다. Ni 및 Invar426 박막을 증착하기 위해 5mTorr, 상온에서 각각 RF 전력 40W, 90W를 인가했고, 촉매두께에 따른 CNT의 구조적 물성의 변화를 분석하기 위해 증착시간을 변화시키면서 증착했다. Ni와 Invar426 촉매의 증착시간에 따른 각 시료의 이름(sample ID)을 표1에 정리하였다. CNT를 성장시키기 전, NH₃ 플라즈마를 이용하여, Ni 및 Invar426 촉매 박막 표면을 10분간 식각(etching) 처리했다. 이 공정은 CNT 합성 초기 단계에서 Ni 촉매 금속 표면에 비정질(amorphous) 탄소 생성되어 덮는 현상을 방지함으로써 CNT 성장에 필요한 고밀도의 핵생성(nucleation) site를 촉진 시켜주는 역할을 한다. 준비된 시편을 ICP-CVD 방법을 이용하여 2Torr(C₂H₂:NH₃=1:8), 600°C에서 RF 전력 300W와 기판에 300V_{dc} 바이어스를 인가하여 20분 동안 CNT를 합성했다.

합성된 CNT의 표면형상은 주사전자현미경 (FESEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하여 분석했고, 마이크로 구조 및 성장 메카니즘을 규명하기 위해 고 해상도 투과전자현미경(HRTEM, JEM-2100, JEOL)을 사용했다. 또한, Raman 분광법(Raman spectroscopy, System 1000, Renishaw)을 이용하여 탄소구조 및 결정성의 변화를 분석하였고, 전계방출 특성을 분석하기 위해 자체 제작한 전계방출 특성 분석장치[5]를 이용하여 성장된 탄소나노튜브의 전류-전압 특성을 측정 후, Fowler-Nordheim 식을 이용하여 도식화한 후, 성장된 전계방출 특성과 탄소나노튜브의 구조 및 탄소결합상과의 상관관계를 분석하였다. 전계방출 측정시 압력은 2 \times 10⁻⁶Torr 이하였고, 문턱전압(threshold field)의 감소와 갑작스러운 높은 전계 인가시 발생하는 불안정한 전자방출을 최소화하기 위해 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 15분간 burn-in 테스트를 수행 후, 전압스weep 모드(voltage sweep mode)에서 측정했다.

2.2 결과 및 고찰

그림1은 본 연구에서 촉매 종류와 증착 두께에 따라 성장된 CNT의 FESEM 사진이다. 사진에 표기된 알파벳은 표1에 나타난 sample ID이다. 성장된 CNT의 평균길이는 Ni 및 Invar426의 촉매 증착두께가 증가할수록 증가하다가 각각 10분(C)과 3분(E)시편에서 약 1.1 μ m와 0.7 μ m로 최대값을 가진 후 감소했

표1 각 시료 제작에 사용된 촉매의 종류 및 증착시간

Ni		Invar426	
Sample ID	증착시간 (min)	Sample ID	증착시간 (min)
A	2	E	1
B	5	F	3
C	10	G	5
D	15	H	7

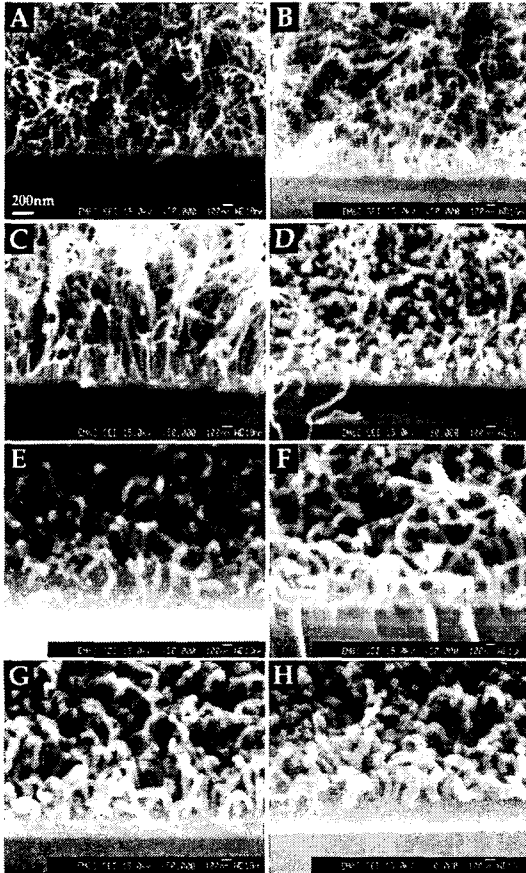


그림1 촉매의 종류와 두께에 따라 성장된 CNT의 SEM 사진 (A~D: Ni, E~H: Invar426).

다. 또한 CNT의 직경은 촉매두께가 증가할수록, Ni 및 Invar426 시편에서 각각 16~30nm, 46~77nm로 증가했으며, Invar426을 촉매로 성장된 CNT의 직경이 Ni보다 대체적으로 2~2.5배 컸다. CNT의 수직성장과 성장밀도 관점에서 고려해보면, Ni 시편의 경우 10분(C)까지 CNT의 공간밀도(areal density)가 증가하다가 그 이후(D) 급격히 감소했고, Invar426을 촉매로 한 시편에서는 상대적으로 3분(F) 증착했을 때, 밀도가 가장 큰 후, 점진적으로 감소하는 경향을 나타냈으며, Ni 촉매에서 성장된 CNT가 일반적으로 기판과 수직성장이 우수했다.

일반적으로 CVD 공정을 통하여 합성된 CNT의 직경 및 밀도는 전처리 혹은 합성시 촉매입자의 크기에 의해 크게 좌우되며, 입자가 클 경우 CNT의 직경은 증가하고, 성장길이는 감소하며 밀도는 저하된다. 특히 Ni 촉매로 CNT 합성시 Ni의 열팽창계수(thermal expansion coefficient)가 크고, 고열에 응집(agglutination) 현상이 뚜렷하여, 수~수십nm 크기를 갖는 입자로 조각난 후, 그 입자를 통하여 CNT가 성장된다.

따라서 본 연구에서 수행된 결과와 같이, 같은 전처리 및 합성조건에서 열팽창계수가 작은 Invar426[6]을 촉매로 성장된 CNT는 Ni에서 성장된 것보다 전처리 후에도 촉매입자가

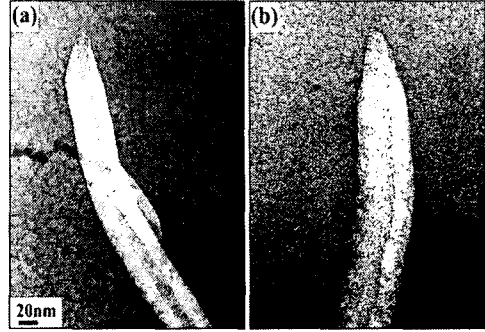


그림2 (a) Ni과 (b) Invar426 촉매를 이용하여 각각 10분과 3분 증착 후 성장된 CNT의 HRTEM 사진.

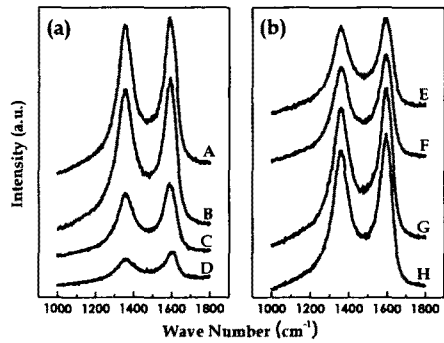


그림3 성장된 CNT의 Raman 스펙트럼: (a) Ni, (b) Invar426.

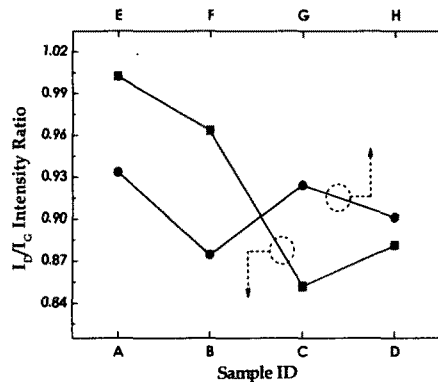


그림4 Ni 및 Invar426 촉매위에 성장된 CNT의 I_D/I_G 강도비.

잘 형성되지 않거나, 입자크기가 상당히 커 큰 직경을 가졌고, 상대적으로 성장된 밀도가 Ni 보다 떨어져 합성시 CNT간의 Van der Waals 힘의 상호작용이 저하돼 수직성장 정도가 떨어졌다[7].

그림2(a)와 (b)는 각각 Ni 10분(C)과 Invar426 3분(F) 촉매조건에서 성장된 CNT 팁 부근의 HRTEM 사진이다. 두 가지 경우 모두 팁 끝에 촉매입자가 포함되어 있지 않았고, 다중벽(multiwall) CNT임을 확인할 수 있었다. 또한 FESEM 결과와 같이 Invar426을 촉매로 성장된 CNT의 직경이 Ni을 사용한 것보다 더 컸으며, 대나무(bamboo) 구조를 가졌다. 성장 메커니즘(mechanism)을 고려하면, 두 조건에서 합성된 CNT 모두 하부 성장(base-growth) 성장모델로 설명할 수 있는데, 이는

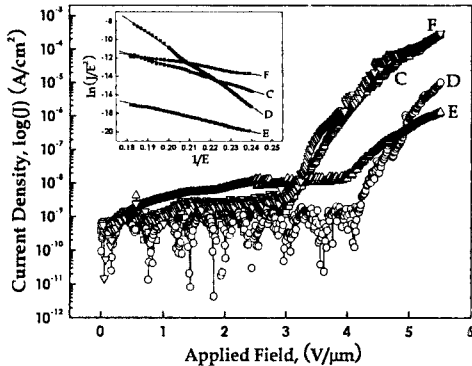


그림5 Ni 및 Invar426 촉매위에 성장된 CNT의 전계방출 특성. 각각의 시료에 대한 F-N plot 삽입.

합성시 기판에 인가한 바이어스 효과에 의한 것으로 사료된다[8].

촉매의 종류와 두께에 따라 성장된 CNT의 탄소 결정질 (crystal quality)의 변화를 분석하기 위해 Raman 분광법을 수행했으며, 그 스펙트럼을 그림3에 정리했다. CNT의 Raman 피크(peak)는 주요하게 1580cm⁻¹의 부근에서 전형적으로 결정화된 흑연 피크, 즉 CNT에 해당하는 피크(G-peak)와 1350cm⁻¹의 부근에서 비정질 탄소 등의 탄소질 불순물 형태를 나타내는 피크(D-peak)가 나타난다. 일반적으로 D 피크 강도 (intensity)가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 증가되고, 탄소 결정 크기(crystal size)가 감소한다. 또한 이 두 피크의 강도비(intensity ratio, I_D/I_G)를 이용하여 CNT의 결정성을 평가하는데, I_D/I_G 강도비가 작으면 작을수록 CNT의 결정성은 향상된다[9].

그림4는 촉매의 종류와 두께에 따라 성장된 CNT의 Raman 스펙트럼(그림3)을 PeakFit v.4.11을 이용하여 2개의 피크로 분해(deconvolution) 후, I_D/I_G 강도비의 변화를 정리한 것이다. Ni 촉매를 사용한 경우, 두께가 증가할수록 I_D/I_G 강도비가 1에서 0.85까지 감소하다가 다시 증가했고, Invar426인 경우도 0.86까지 감소 후 다시 증가했다. 이는 촉매 금속의 결정립 크기가 임계 크기에 도달할 때까지는 CNT의 탄소구조 결정성은 향상되지만, 임계 크기가 이상이 되면 오히려 저하됨을 의미한다. 이러한 현상은 사용된 촉매 금속의 임계 크기와 관련하여 설명할 수 있다. 한편 촉매의 결정립 형성을 위한 증착 시간이 비교적 짧을 경우, 임계 크기의 촉매 결정립의 밀도가 낮아져 비정질 탄소 불순물이 생성되고 결정성 또한 저하됐다[10]. 본 실험에서는 촉매의 결정립이 임계 크기에 도달하였을 때, 즉 Ni 및 Invar426 촉매의 증착시간이 각각 10분(C)과 3분(F)일 때 상대적으로 우수한 흑연 구조의 결정성을 갖는 CNT를 얻을 수 있었다.

그림5에는 Ni (C, D) 및 Invar426 (E, F) 조건에서 성장된 CNT의 공급되어진 전계(E)에 대한 방출된 전류 밀도(log(I)) 특성을 나타냈고, 이를 Fowler-Nordheim 식[2]을 이용하여 ln(I/E²) vs. 1/E plot으로 변환 후, 그림5에 삽입했다. 모든 F-N plot은 직선으로 나타났고, 이는 CNT의 전자방출이 터널링(tunneling)에 의한 것임을 증명하며, CNT의 일함수를 흑연(4.6eV)과 같다고 가정 한 후, F-N plot으로부터 전계방출인자 (field enhancement factor, β)를 계산했다. 또한 전자방출에 필요한 임계 전계(threshold field, E_{th}, V/μm)값은 방출 전류밀도가 1μA/cm²에 도달했을 때의 전계 값으로 산정 했고, 최대 전류밀도(maximum current density, I_{max}, μA/cm²)는 시편에 5.5V/μm가 인가 됐을 때 양극에 흐르는 전류로 정의했다. Ni 촉매인 경우 10분(C) 조건에서 성장된 CNT가 β=412, E_{th}=3.83V/μm로 가장 우수했고, Invar426 촉매인 경우 3분(F) 조건에서 성장된 CNT가 β=757, E_{th}=3.68V/μm로 가장 우수했

다. 이는 FESEM과 Raman 분광법의 결과에서도 알 수 있듯이 같은 촉매 조건에서 성장된 다른 CNT에 비해 길이가 가장 커 중형비가 뛰어나고, 결정성이 우수해 전계방출시 아크전류 없이 균일하고 지속적인 전자를 방출했기 때문이다. 한편 Invar426(F)을 사용한 CNT가 중형비와 결정성이 우수하고 직경이 더 작은 Ni을 촉매로 사용한 것(C)보다 전계방출 특성이 뛰어난 이유는 시편 C의 밀도가 시편 F보다 커 field-screening effect[1]가 더 강하게 작용하여 팁 부근의 전계가 감소했기 때문으로 사료된다.

3. 결론

본 연구에서는 촉매(Ni, Invar426) 종류와 두께를 변화시키면서 CNT를 합성 후, 구조적인 물성의 변화와 그에 따른 전계방출 특성을 평가했다. FESEM과 Raman 분광법을 통하여 CNT의 구조적 물성(직경, 길이, 결정성, 밀도)이 촉매종류와 두께에 따라 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 또한 수직성장과 밀도 합성 면에서는 Invar426 촉매보다 Ni 촉매가 더 유리했다. 하지만 전계방출면에서 고려해 보면 Invar426 촉매를 이용한 CNT가 Ni 촉매를 이용한 것보다 전계방출 인자와 최대전류밀도가 컸으며, 문턱전압이 낮아 성능이 더 뛰어나다. 그러나 현재까지 Invar426 촉매의 나노입자 형성 기술이 미흡하다. 따라서 Invar426을 촉매로 하여 더 우수한 전계방출 소자를 제작하기 위해 효과적인 전처리 기술개발과 최적의 합성압력 도출 등 추가적으로 연구를 진행 중이다.

본 연구는 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 연구장비 지원에 의해 수행되었음.

[참고문헌]

- [1] S. H. Jeong, H. Y. Hwang, and K. H. Lee, "Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter", *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2052-2054, 2001.
- [2] M. Hirakawa, S. Sonoda, and C. Tanaka, "Electron emission properties of carbon nanotubes", *Appl. Surf. Sci.*, 169-170, 662-665, 2001.
- [3] Y. J. Park, I. T. Han, H. J. Kim, Y. S. Woo, N. S. Lee, Y. W. Jin, J. E. Jung, J. H. Choi, D. S. Jung, C. Y. Park, and J. M. Kim, "Effect of catalytic layer thickness on growth and field emission characteristics of carbon nanotubes synthesized at low temperatures using thermal chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4679-4685, 2002.
- [4] 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.
- [5] S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, C. K. Park, and J. S. Park, "Electron-emission from nano- and micro-crystalline diamond films: the effects of nitrogen and oxygen additives", *Thin Solid Films*, 447-448, 212-216, 2004.
- [6] M. Shiga, "Invar alloys", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 340-348, 1996.
- [7] 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.
- [8] C. K. Park, J. P. Kim, Y. D. Kim, H. S. Uhm, and J. S. Park, "Effect of substrate-biasing on structural and field-emissive properties of carbon nanotubes synthesized by ICP-CVD method", presented in the International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2004), April 19, 2004, San Diego, USA.
- [9] S. J. Chung, S. H. Lim, C. H. Lee, and J. Jang, "Novel plasma chemical vapor deposition method of carbon nanotubes at low temperature for field emission display application", *Diamond Relat. Mater.*, 10, 248-253, 2001.
- [10] J. P. Kim, C. K. Park, Y. D. Kim, H. S. Uhm, and J. S. Park, "Characterization of structural and electron-emission properties of carbon nanotubes grown by ICP-CVD method using Ni and Co catalysts", presented in the 9th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-9), 2004, Tokyo, Japan.