

## 탄소 나노튜브의 성장 및 전계 방출 전자 특성

이 임 렬

단국대학교, 신소재공학과

### 초 록

$C_2H_2/NH_3/H_2$  의 혼합기체를 Ni 및 Co 촉매 금속에 열분해하여 탄소 나노튜브를 성장하여 구조적 특성을 SEM, TEM 및 Ramann으로 분석을 하였는 바, 성장된 탄소 나노튜브의 직경은 40~100nm 이었으며 모양은 구불구불하며 무질서하게 배열되었다. 탄소 나노튜브로부터의 전계 방출 특성은 통상적인 전계 방출기구에 기인됨을 알 수 있었다. 또한 인가 전압의 증가에 따라 탄소 나노튜브로부터의 방출된 전류밀도와 휘도는 증가하였으며, 2.5 V/ $\mu m$ 의 전계에서는 3.6 mA/ $cm^2$ 의 전류밀도 값을 갖고 있었으며, 0.8 $cm^2$ 의 면적에 성장된 탄소 나노튜브로부터 56 cd/ $m^2$ 의 발광 강도를 보였다.

### 1. 서 론

탄소 나노튜브는 직경과 chirality 에 따라 반도체나 도체의 특성을 보이고 있어 향후 이를 사용한 나노 반도체 소자 제조가 가능시되며, 또한 물리 기계적 특성이 우수하여 평판 디스플레이등에 활용할 수 있을 것으로 기대되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 탄소 나노튜브는 aspect 비가 크기 때문에 전계 방출전자 특성이 우수하며, 또한 화학적 안정성이 양호하여 전계 전자 방출원으로의 활용이 기대되고 있다.<sup>1)</sup> 탄소 나노튜브로부터의 전계전자 방출은 tip emission과 body emission 모델이 제안되고 있으나 탄소 나노튜브의 응용성 제고를 위하여는 이에 대한 추가의 연구가 요구되고 있다. 또한 탄소 나노튜브를 전계 방출 디스플레이(FED)나 광원(light source)으로 활용하기 위하여는 전계 방출 전자 특성 이외에도 전자 방출원의 신뢰성 및 휘도 특성등에 관한 연구가 필요시 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매 금속을 이용한 열화학 기상 증착법(CVD)법으로 성장한 탄소 나노튜브의 전계 방출 전자 특성, 휘도 및 안정성에 관한 연구를 수행하였다.

### 2. 실험 방법

D. C. magneton sputter로 300 이상의 TiN층을 220°C에서 Si 기판위에 형성하여 탄소 나노튜브 성장시 Si과 촉매 금속간의 상호 반응을 억제하였다. 탄소 나노튜브 성장을 위하여는 Ni 및 Co 촉매 금속을 사용하였으며, magneton sputter로 80~200 의 두께로 TiN 층위에 증착하였으며, 증착된 박막의 두께는  $\alpha$ -step을 사용하여 최종 두께를 확인하였다. 그 후 증착된 Ni(Co)/TiN/Si 기판을 수소 분위기하에서 700~850°C까지 가열한 후  $NH_3$  기체(20 sccm/min)로 1~5분 간 사전 처리하여 촉매 금속을 미세화한 후에 CVD법으로 탄소 나노튜브를 제조하였다. 탄소 나노튜브의 성장은 5N 이상의 고순도  $C_2H_2$  (2.5 sccm/min)와  $NH_3$  (20 sccm/min)의 혼합기체의 열분해 반응에 의한 화학기상 증착법으로 800°C의 온도에서 10~20분 동안 수행하였으며, 그 후 수소분위기 하에서 냉각하였다. 성장된 탄소 나노튜브의 모양과 미세 구조는 주사 전자현미경 (Field Emission SEM, Hitach S-4700) 및 Raman Spectroscopy (Bruker, RFS 100/S,  $Na^{3+}$ :YAG laser)로 분석하였다. 탄소 나노튜브의 전계전자 방출특성 분석을 위하여는 탄소 나노튜브가 성장된 TiN/Si기판(음극)과 ITO가 증착된 유리기판(양극) 사이에 340 $\mu m$  두께의 alumina spacer를 삽입한 diode 구조를 사용하였다. 그 후 시편을 turbo moleculer pump로  $2.4 \times 10^{-6}$  torr의 진공도로 유지하였으며, 고전압 공급원(Keithley, 248)을 사용하여 전압-전류 특성을 측정하였다.

또한 인가 전압에 따른 탄소 나노튜브의 전자 방출원에 대한 영상 관찰과 방출된 전자가 형광체를 여기시켜 얻은 가시광의 발광회도 측정을 위하여는 digital camera와 휘도계 (Minolta, LS-100)을 각각 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 700℃에서 2시간 촉매 금속을 열처리한 후 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>의 혼합 기체를 700℃에서 열분해하여 30분간 성장시킨 시편의 사진으로 코일 모양을 하고있다. 이와같은 코일 형태의 나노튜브는 향후 나노 스프링이나 나노 솔레노이드등의 나노 디바이스로 이용될 수 있어 관심이 높다. Fig. 1(b)는 850℃에서 15분간 촉매 금속을 입자화한 후, 850℃에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 혼합 기체를 10분 동안 열분해하여 제조한 시편의 사진으로 탄소 나노튜브의 모양은 구불구불한 형태를 하고 있다. 탄소 나노튜브 형성에 요하는 미세한 금속 촉매 입자들의 수가 많고 상호 간격이 충분히 작으면 탄소 나노튜브는 수직으로 성장되나, 본 시편에서는 미세한 촉매 입자들의 수가 작고 상호 간격이 넓어 탄소 나노튜브의 성장시 상호 간섭을 받지 않아 구불구불한 모양을 하고 있다. 한편, 150 두께로 증착된 촉매금속을 H<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub> 기체 분위기의 800℃에서 5분 간 열처리 하면 탄소 나노튜브 형성에 요구되고 있는 미세한 촉매 입자들이 형성되고 있음을 Fig.1(c)는 보여주고 있다. 촉매입자들의 크기는 10~40nm 크기로 매우 미세하고, 분포가 균일하며 또한 입자 밀도가 9×10<sup>14</sup>/m<sup>2</sup>로 상당히 커서 고밀도의 탄소 나노튜브가 형성될 수 있는 핵 형성 자리수를 제공할 수 있어 800℃에서 17분 간 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>의 혼합기체의 열분해 반응으로는 고밀도의 탄소 나노튜브가 형성되고 있음을 보여주고 있다 (Fig. 1(d)). 측면에서 관찰한 탄소 나노튜브의 형태는 수직으로 성장되는 것처럼 보이나 상면에서 관찰한 탄소 나노튜브의 배향은 수평으로 서로 엉겨 있으며 무질서하게 배열된 모습을 보여주고 있다. 성장된 시편의 Raman 분석에 의하면 1360cm<sup>-1</sup>(D라인) 및 1580cm<sup>-1</sup>(G라인) 부근에서 강한 피크를 보이고 있는 탄소 나노튜브의 특성을 하고있음을 알수 있다.<sup>2)</sup>

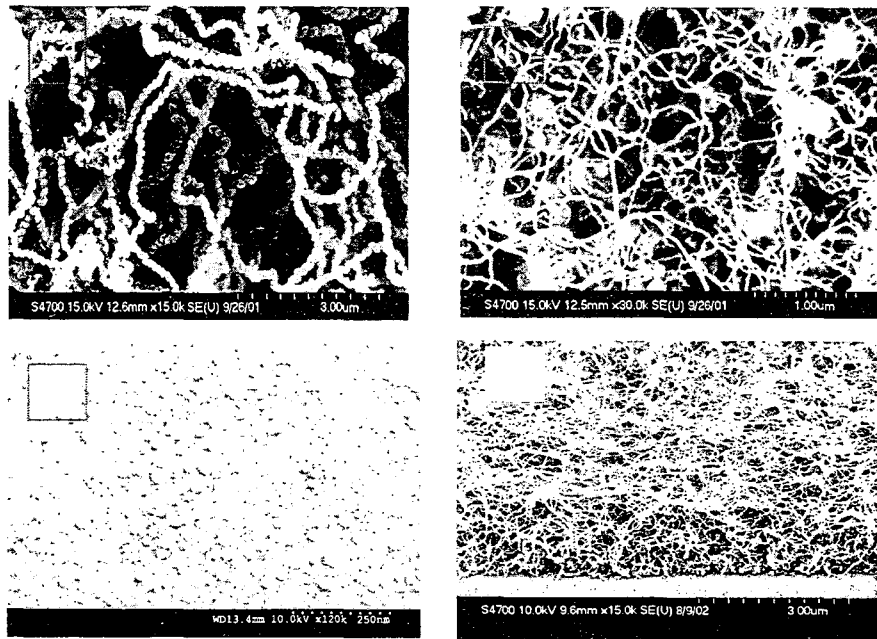


Fig. 1. SEM images of carbon nanotubes of coiled-shape (a) and curved shape (b). Catalytic metal particles after heat treatment (c) and then CVD-grown CNTs (d).

Fig.2(a)는 80 두께로 증착된 촉매 금속(Ni, Co)을 사용하여 800℃ 및 850℃에서 성장된 탄소 나노튜브에 인가 전압에 따른 전류변화 특성이다. 탄소 나노튜브의 성장시 Ni 이 Co 보다 촉매 특성이 우수함을 알수 있으며, Ni 촉매의 경우 600V 이상의 인가 전압에서는 탄소 나노튜브의 전계 전자방출로 인하여 급격히 전류 값이 증가하고 있음을 알수 있다. 전계 전자 방출 특성은 전장의 크기와 전류밀도로 보다 명확히 기술된다. 전장의 크기(E)는 인가전압(V)을 극간 간격으로 나눈 값이며, 전류밀도(J)는 전류 값을 탄소 나노튜브가 성장된 면적으로 나눈것으로 본 시편에서는 0.8cm<sup>2</sup>의 면적을 사용하였다. 이러한 조건을 이용하여 I-V특성인 Fig. 2의 Ni 데이터를 J-E 특성으로 변환하였으며 이를 Fig. 2(b)에 표시하였다. 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류밀도는 1.5V/μm 이상에서 급격히 증가하였으며 2.5V/μm의 전장에서 최대 전류밀도는 3.6mA/cm<sup>2</sup> 이었다. 탄소 나노튜브로부터 얻을 수 있는 최대 전류밀도 값은 탄소 나노튜브의 종류, 배향 및 제조방법에 따라 다양한 결과가 보고되어있다. 본 연구에서 얻은 최대 전류밀도 값 3.6mA/cm<sup>2</sup>은 Wang등이 보고한<sup>3)</sup> 0.05mA/cm<sup>2</sup> 값에 비하여는 현저히 증가하였지만 Bonard등이<sup>4)</sup> 보고한 10mA/cm<sup>2</sup>에 비하여는 작았다. Fig. 2(b)의 데이터를 Fowler-Nordheim plot 한 결과 직선의 거동을 하고있음을 알수 있으며, 이는 탄소 나노튜브로부터의 전자방출이 통상적인 전계전자 방출 기구에 의함을 알수 있다.

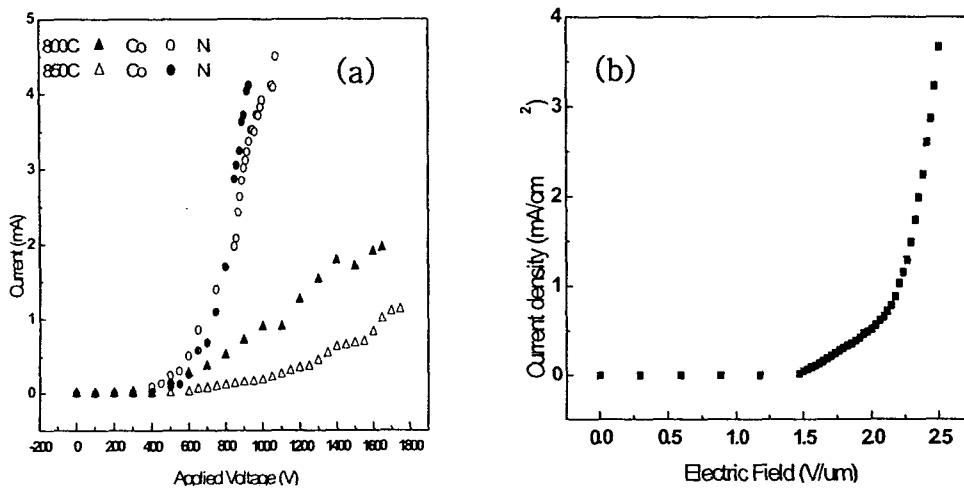


Fig. 2. The change of field emission current of CNT with applied voltage (a). Field emission current density as a function of electric field for CNTs using Ni catalytic metals (b).

탄소 나노튜브가 성장된 기판(면적: 0.8cm<sup>2</sup>) 으로부터 방출되는 전자를 ITO 유리기판 위에 도포된 녹색(ZnS: Cu,Al,Au) 형광막에 (15mm x 15mm) 여기시키면 Fig. 3(a)와 같은 발광이 보이고 있다. 인가 전압에 따른 발광 휘도 변화를 전류변화와 함께 그림에 표시하였다. 발광 휘도는 전류특성과 동일하게 600V이상의 인가 전압에서 급격히 증가하였으며, 또한 발광 휘도 변화는 전류특성과 같은 동일한 거동을 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉 전계 방출 전류 값이 증가하면 형광체의 여기량이 증가하여 가시광의 발광 휘도가 증가하고 있으며, 810V의 전압에서는 56 cd/m<sup>2</sup>의 발광 강도를 보였다. 최근 수행된 한 연구에<sup>5)</sup> 의하면, 탄소 나노튜브를 3 인치의 면적에 스크린 인쇄하여 1800 cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 얻을 수 있었다.

이와 같이 탄소 나노튜브를 사용하면 Spindt type를 사용한 통상의 FED 휘도( $300 \text{ cd/m}^2$  at  $6\text{kV}$ )에 비하여 고 휘도를 낮은 전장에서 얻을 수 있기 때문에 향후 탄소 나노튜브를 이용한 FED의 개발이 기대되고 있다. 한편, 본 연구에서 얻은  $56 \text{ cd/m}^2$ 의 발광 강도는 문헌상에 보고된  $1800 \text{ cd/m}^2$ 의 값과는 형성된 탄소 나노튜브의 면적과 측정 방법에 차이가 있어 직접 비교는 어렵다. 그러나 탄소 나노튜브를 스크린 인쇄하여 성막된 사진과<sup>5)</sup> 본 연구에서 CVD 방법으로 성장한 사진(Fig. 1(d))을 상호 비교하면 CVD법으로 제조한 탄소 나노튜브의 밀도가 크기 때문에 휘도의 증가가 예상된다.

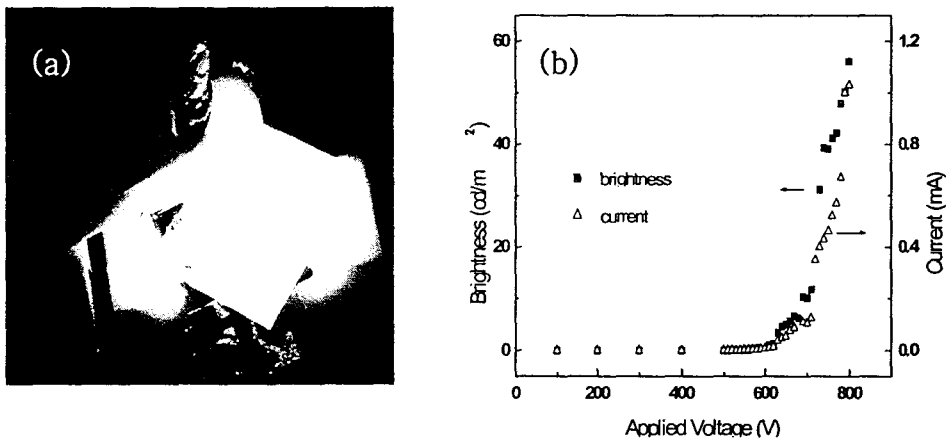


Fig. 3. Cathodoluminescence from CNTs (a) and a brightness change with voltage (b).

FED와 같은 평판 디스플레이에 사용되기 위하여는  $1 \text{ mA/cm}^2$ 의 방출전류 밀도값이 요구되고 있다. 이와 같은 전류밀도는 탄소나노튜브에 인가되는 전장의 크기가  $2.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 조건에서 얻어지는 것을 Fig. 2(b)로부터 알 수 있다. 이와 같이 탄소나노튜브를 사용하면 낮은 전장에서 구동에 요구되는 전류밀도를 획득할 수 있어 향후 평판 디스플레이에 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 본 연구에서는 인가전압  $800\text{V}$ 의 조건에서, 시간경과에 따른 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류값을 측정하여 Fig. 4에 표시하였다. 보는바와 같이 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류치는 초기 단계에서는 초기값이 연속적으로 감소되었으나, 어느정도 시간이 경과한 후에는 전류값의 변화가 작고 비교적 일정한 값을 유지함을 알 수 있다.

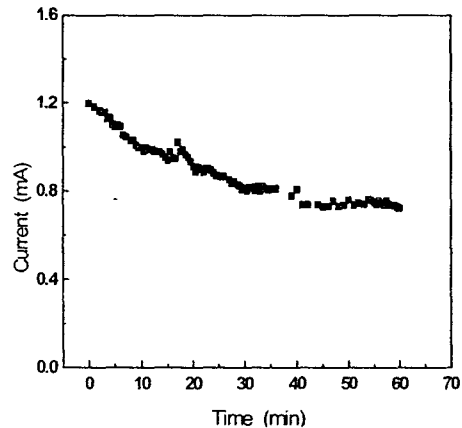


Fig. 4. Emission current stability with time at constant  $800\text{V}$ .

#### 4. 결 론

성장된 탄소 나노튜브는 제조 조건에 따라 다양한 모양을 하고 있었다. 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류밀도는  $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  이상에서 급격히 증가하여,  $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계에서는  $3.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도 값을 갖고 있었다. 탄소 나노튜브로부터 방출된 전자를 형광막에 여기시켜 얻은 가시광의 발광 강도는 전류특성과 유사하게 인가전압 증가에 따라 휘도는 증가하였다. 또한 시간에 따른 탄소 나노튜브의 전계 방출 특성은 비교적 안정하였다.

#### 참고문헌

- (1) O. R. Monteiro, V. P. Mammana, M. C. Salvadori, J. W. Auger and S. Dimitrijevic, *Appl. Phys. Lett.*, A 71, 121, 2000.
- (2) M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Compell and F. Rohmund, *Appl. Phys. A*, 73, 409, 2001.
- (3) Y. H. Wang, J. Lin and C. H. A. Huan, *Thin Soild Films*, 405, 243, 2002.
- (4) J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli, W. A. de Heer, L. Forro and A. Chatelain, *Appl. Phys. Lett.*, 73(7) 918, 1998.
- (5) J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung, *Diamond & Related Materials*, 9, 1184, 2000.