

## 금속유기물에 의해 합성된 나노구조물의 특성분석에 관한 연구

류정탁, T. Ikuno\*, M. Katayama\*, 백양규\*, 김연보, Oura\*

대구대학교, Osaka Univ.\*

### The characteristic analysis of the nano-fabric synthesized by metal organic matter

J.T. Ryu, T. Ikuno\*, M. Katayama\*, Y.G. Baek\*, Y.B.Kim, Oura\*

Daegu Univ., Osaka Univ.\*

#### Abstract

In this work, carbon nanofibers have synthesized a low temperature using DC Ar plasma and Fe-Phthalocyanine, and a characteristic difference of the synthesized CNF according to the location of the substrate was investigated. the density of CNFs synthesized on the position (a) were higher than that synthesized on the position (b) [See the Fig. 1]. Also, the length of CNFs was different. In the shape, CNFs with screw and straight line shape were synthesized in the position (a), but only CNFs with straight line shape were synthesized in the position (b). The difference have an important effect on the field emission characteristics.

**Key Words** : 나노구조물, carbon nanotube(CNT), 금속유기물, 전계전자방출특성, 나노합성

#### 1. 서론

21세기는 정보고도화 사회라고 할 수 있다. 빠르게 성장하는 인터넷 분야에서 볼 수 있듯이 초고속의 정보전달은 당연시되고 있으며, 이러한 정보전달 매체의 고집적화에는 한계에 이르러 새로운 소재의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 현재 그 핵심 소재로 미세 크기의 나노재료가 등장하고 있고 이와 관련한 응용기술개발 및 산업화를 위한 여건조성이 활발하게 이루어지고 있다.

지금까지 활발하게 연구되고 있는 나노재료들은 나노자성재료, 나노유전재료, 나노합금재료, 무기나노복합재료, 유기나노복합재료, 나노입자 발광재료, 나노와이어, 나노금속분말, 탄소계나노재료 등이 있다. 이들 나노테크놀로지 관련 재료들중 현재 가장 주목을 받고 있는 것이 carbon nanotube(CNT), diamond, diamond-like-carbon

(DLC), amorphous carbon (a-C), carbon nanofiber(CNF) 등을 포함하는 탄소계 나노재료이다 [1-5]. 특히 CNT는 광범위한 응용분야를 보이고 있다. 대표적인 예로는 미래의 정보디스플레이로 주목을 받고 있는 전계방출형 디스플레이, 2차 전지전극 및 연료전지 응용, 전계형 트랜지스터, 각종 센서 등의 활용에 많은 기대를 모으고 있다. 그러나 이들 재료들은 제작적인 관점과 효율적인 관점에서 많은 문제점들이 있다. diamond와 carbon nanotube의 경우 이들 물질들을 형성시키기 위해서는 지금까지의 저온화에도 불구하고 700°C이상의 고온 프로세스가 필요하다. 그리고 저가의 기판재료를 사용할 수 없어 실용적이지 못하다.

한편 Fe-Phthalocyanine을 이용한 carbon nanofiber의 저온 합성 가능성에 대하여 이미 보고하였으며, 선적택 성장 가능성에 대하여서도 실험적으로 증명하였다. 그러나 금속유기물을 사용하여

CNF를 합성하는 경우 여러 가지 문제점이 따른다. 본 연구에서는 금속유기물을 이용하여 CNF를 합성하는 경우 기판이 놓여진 위치에 따른 특성 변화에 대하여 보고하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 실험장비는 CNF의 저온 합성을 위하여 특수하게 제작되었다. 실험 장비에 대한 자세한 내용은 이미 보고 되었다 [6]. 약 10 mg의 Fe-phthalocyanine ( $\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8 : \text{FePc}$ ) 분말은 아노드 기판위에 놓여졌다. 이렇게 놓여진 금속유기물분말은 플라즈마에 의해 열분해 되어 CNF의 합성을 위한 촉매금속과 탄소원자를 생성하게 된다. CNF를 합성하는 동안의 기판 온도는 약  $400^\circ\text{C}$ 였다. 이 온도는 적외선 온도계와 기판 뒷면에 부착된 열전대에 의하여 측정되었다.

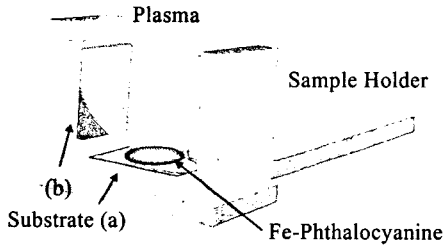


그림 1. 본 실험에서 사용한 DC 플라즈마 장비의 기판 모식도  
Fig. 1. Schematic illustration of the sample hold.

본 연구에서 사용된 기판은 P이 도핑된 N형의 Si(100)웨이퍼가 사용되었다. Si 기판은 아세톤에 의한 초음파 세척을 10분간 한 후 10% HF을 이용하여 기판 위에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하였다. 본 연구에서는 기판 위치에 따른 CNF의 합성 특성을 평가하기 위하여 그림1과 같이 두 곳의 장소를 선택하였다. 즉 (a) 아노드 전극 위 (b) 아노드 전극의 양 옆 수직으로 Si 기판은 놓여졌다.

합성된 CNF의 형태와 구조는 scanning electron microscopy(SEM)에 의하여 관찰되어졌고, 전계전자방출 특성은  $5 \times 10^{-10}$  Torr의 초고진공 장비 안에서 측정되었다. CNFs로부터 방출되는 전자를 집중

하기 위하여 직경 14 mm의 스테인레스 봉을 사용하였다. 그리고 CNFs와 아노드 사이의 거리는 약  $200 \mu\text{m}$ 로 유지하여 전계전자 방출특성을 계측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판 위치 (a)에 놓여진 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 관찰 결과를 보였다. 합성된 CNFs의 직경은 약  $10 \text{ nm}$ 정도이며 길이는  $10 \mu\text{m}$  이상이었다. CNFs의 형태는 나선형과 직선형으로 여러 종류가 관찰된다. 기판 전체의 CNFs 밀도는 약  $2 \times 10^9 / \text{cm}^2$  정도로 SEM 사진 분석으로 계산되었다.

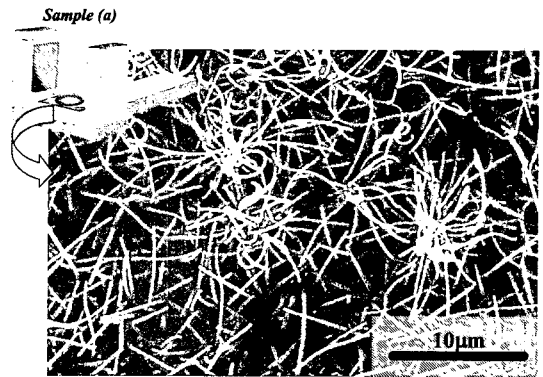


그림 2. 그림1에 보여진 위치에 (a)의 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 사진  
Fig. 2. SEM image of the synthesized CNFs on sample position (a) shown in Fig.1.

CNFs는 기판 위에 매우 불규칙하게 분포되어 있다. 특히 선택적으로 특정 위치에서 성장이 시작된 형태를 보인다. 이것은 금속유기물이 플라즈마 에너지에 금속입자와 탄소분자 혹은 원자로 분리되어진다. 이렇게 분리되어진 금속입자들은 기판 위에 불규칙하게 분포되어 지고 CNF성장의 촉매 역할을 하게 될 것이다. 이 때 기판 위에 불규칙하게 분포되어 있는 금속 덩어리들에 의한 CNF가 성장되므로 CNF성장 분포도 불규칙하게 성장되는 것으로 판단되어진다.

본 연구에서는 DC플라즈마에 의한 CNF성장에 있어서 기판 위에 따른 성장 영향을 평가하기 위

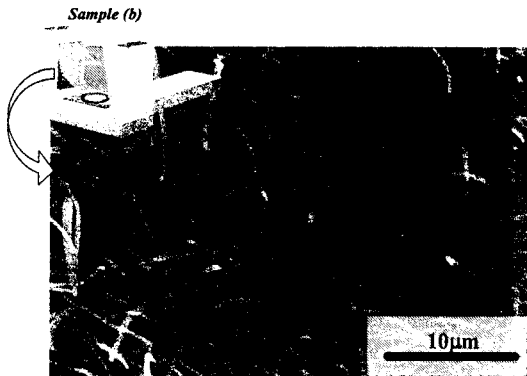


그림 3. 그림1에 보여진 위치에 (b)의 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 사진  
 Fig. 3. SEM image of the synthesized CNFs on sample position (b) shown in Fig.1.

해 또 다른 위치에 놓여진 기판에 대해서도 SEM 분석을 하였다. 그림 3은 위치 (b)에 [그림 1 참고] 놓여진 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 관찰 결과를 보인다. 위치 (a)에서 형성된 CNFs와 달리 나선형 구조보다는 직선형태의 CNF가 많은 분포를 하고 있다. 위치 (b)에 형성된 CNFs의 직경과 길이는 각각 약 100nm와 5 μm 정도이며 길이는 위치 (a)의 CNFs보다 짧게 관찰된다. 또한 밀도는 약  $7 \times 10^8 / \text{cm}^2$  정도로 SEM 사진 분석으로 계산

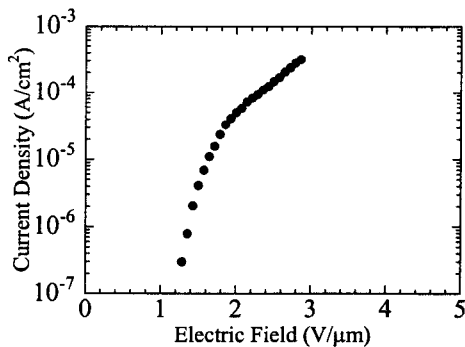


그림 4. 위치(a)의 CNFs에 의해 얻어진 전계전자 방출특성  
 Fig. 4. Field emission characteristic of the synthesized CNFs on sample position (a) shown in Fig. 1.

되어지며 이 또한 위치 (a)에 비해 낮은 편이다.

그림 4과 그림 5는 각각 위치 (a)와 (b)에서 합성된 CNFs에 대한 전계전자방출 특성을 나타낸 것이다. 위치 (a)에서 합성된 CNF의 경우,  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도를 얻기 위해 필요한 전계 값을 임계 전계값이라 하였을 때 본 실험에서 얻어진 임계전계값은 약  $2.4 \text{ V/}\mu\text{m}$ 이었다. 이 값은 기존에 보고된 CNTs에 의한 전계값과 유사한 값을 나타낸다 [7-9].

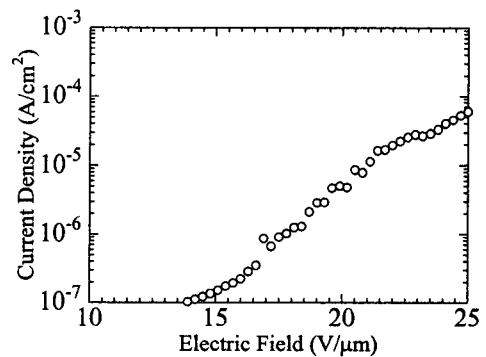


그림 5. 위치(b)의 CNFs에 의해 얻어진 전계전자 방출특성  
 Fig. 5. Field emission characteristic of the synthesized CNFs on sample position (b) shown in Fig. 1.

한편, 그림 5의 경우 위치(b)에서 합성된 CNFs에 의한 전계전자방출특성이다. 전계전자방출특성은 위치 (a)에 의한 특성보다 매우 나쁜 특성을 보인다.  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도를 얻기 위해서는  $25 \text{ V/}\mu\text{m}$ 이상의 전계값을 인가하여야 한다. 특성은 a-C 박막 혹은 DLC박막에 의한 특성보다도 나쁜 특성을 보인다.

CNFs 합성에 있어서 기판 위에 형성되어 있는 CNFs의 밀도와 형태는 전계전자방출특성에 큰 영향을 준다[10,11] 즉, 최적의 전계전자방출을 위해서는 CNFs의 적당한 밀도치가 존재한다. 이것은 인가된 전계가 효율적으로 나노튜브에 집중하게 하므로 가능하게 되는 것이다. 즉 밀도가 너무 높은 경우와 너무 낮은 경우 나노튜브의 선단에 전계의 집중이 약해지므로 전계전자방출은 줄어들게 될 것이다. 본 연구에서도 두 위치에서 합성된

CNF는 뚜렷한 특성 차이를 보이고 있다. CNFs의 밀도는 위치(a)에 비해 위치(b)가 매우 낮은 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DC 플라즈마와 금속유기물을 사용하여 CNF를 저온 합성하는 경우 기관의 위치에 따른 CNF 합성 특성의 차이를 검토하였다. 위치 (a)에서 합성된 CNFs의 밀도는 위치 (b)에서 합성된 CNFs의 밀도보다 높았으며, CNFs의 길이 또한 큰 차이를 보였다. CNFs의 모양에 있어서도 위치 (a)의 경우에는 나선모양과 직선모양의 CNFs를 발견할 수 있으나, 위치 (b)의 경우에는 나선모양의 CNF를 발견할 수 없었다. 이와 같은 형태적 특성들은 전계전자방출특성에 큰 영향을 준다는 사실을 본 연구를 통해 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-2002-042-D00100)..

#### 참고 문헌

- [1] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt and A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications", Science, Vol 297, No. 2, p. 787, 2002.
- [2] 김광식, 류호진, 장건이, "유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직 성장과 전계방출 특성 향상 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 713, 2002.
- [3] K. Kamada, T. Ikuno, S. Takahashi, T. Oyama, T. Yamamoto, M. Kamizono, S. Ohkura, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao, and K. Oura, "Surface morphology and field emission characteristics of carbon nanofiber films grown by chemical vapor deposition on alloy catalyst", Applied Surface Science, Vol. 212-213, No.15, p. 383, 2003.
- [4] Xiaoqi Yan, Xueping Gao, Ying Li, Zhanquan Liu, Feng Wu, Yutian Shen, and Deying Song, "The surface decoration and electrochemical hydrogen storage of carbon nanofibers", Chemical Physics Letters, Vol.
- [5] Kyung-Suk Shim, Sang, and Yeol Lee, "Deposition and characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition", J. of KIEEME, Vol. 12, No. 5, p. 456, 1999.
- [6] 류정탁, T. Ikuno, M. Katayama, K. Oura, "Fe-Phthalocyanine을 이용한 carbon nanofiber의 저온 합성", 한국전기전자재료학회 2003년도 하계학술대회 논문지, Vol. 2, p. 896, 2003.
- [7] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, "Field emission from carbon nanotubes for displays", Diamond, and Relat. Mat. Vol. 9, p. 1184, 2000.
- [8] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, "Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 1776, 2000.
- [9] A. N. obraztov, A. P. Wolkov, I. Pavlovsky, "Field emission from nanostructured carbon materials", Diamond and Relat. Mat. Vol. 9, p. 1190, 2000.
- [10] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, and L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films", Appl. Phys. Lett. Vol. 76(15), pp 2071-2073, 2000.
- [11] J. S. uh. K. S. Jeong, and J. S. Lee, I. Han, "Study of the field-screening effect of highly ordered carbon nanotube arrays", Appl. Phys. Lett. Vol. 80(13), pp 2392-2394, 2002.