

**ICP-CVD 방법으로 합성된 탄소 나노튜브의 구조적 물성 및 전계방출 특성에
촉매의 전처리 공정이 미치는 영향**

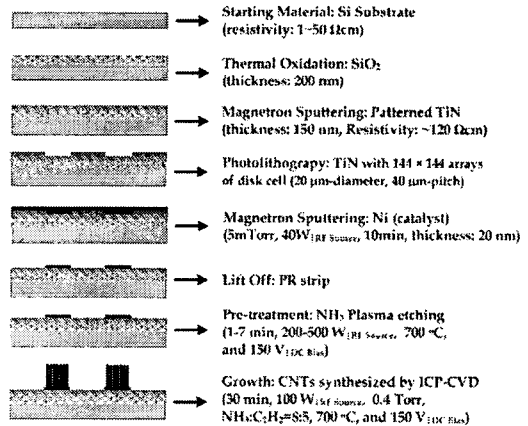
홍성태, 박창균, 박진석
한양대학교 전자전기제어계측공학과

**Effects of catalyst pretreatment on structural and field emissive properties
of carbon nanotubes synthesized by ICP-CVD method**

Seong-Tae Hong, Chang-Kyun Park, Jin-Seok Park

Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Carbon nanotubes (CNTs) are grown on TiN-coated Si substrates at 700°C by inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD). Pre-treatment of Ni catalysts has been performed using an RF magnetron sputtering system. Structural properties and field-emission characteristics of the CNTs grown are analyzed in terms of the RF power applied and the treatment time used in the pre-treatment process. The characterization using various techniques, such as FE-SEM, AFM, and Raman spectroscopy, show that the physical dimension as well as the crystal quality of CNTs are changed by pre-treatment of Ni catalysts. It is also seen that Ni catalysts with proper grain size and uniform surface roughness may produce much better electron emission. The physical reason for all the measured data obtained are discussed to establish the relationship between the structural property and the electron emission characteristic of CNTs.



1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, 이하 'CNT'로 명기함)는 차세대 디스플레이 및 통신용 마이크로파 전력증폭기 등에 활용되는 전계방출 전자빔원 소재로써 많은 관심을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[1]. 그러나, CNT를 합성하는 방법들뿐만 아니라, 합성시 사용되는 다양한 성장조건에 따라 CNT의 물성이 크게 달라질 수 있기 때문에 현재까지 소자의 실용화에는 제한이 있다. 또한, 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 성장된 CNT는 성장 전, 촉매(catalyst) 금속의 전처리(pre-treatment) 공정을 수행하는 데, 이는 CNT의 직경, 성장 길이, 탄소 결합구조 등의 구조적 물성 뿐 아니라, 전자방출 특성에도 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 촉매금속의 전 처리에 의한 표면 상태의 변화가 CNT의 구조적 물성에 미치는 영향은 일부 보고된 바 있으나[2,3], 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해서는 체계적인 연구 결과가 제시된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 증착된 Ni 촉매의 표면을 플라즈마 조건을 변화시키면서 전처리를 수행하고 유도결합 플라즈마 화학기상증착(inductively-coupled plasma chemical vapor deposition, ICP-CVD) 장치로 CNT를 합성한 후, 전처리 조건이 CNT의 구조적 물성 및 전계방출 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서는 CNT를 합성하기 위해 그림 1에서 나타난 바와 같이 습식 세정된 p-type Si (100) 기판위에 음극과 기판사이에 흐르는 누설전류를 최소화시키기 위해 먼저 열산화공정을 통하여 200nm 두께의 SiO₂ 막을 증착한 후, 그 위에 음영 처리된 마스크(shadow mask)와 DC 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering) 장비를 이용하여 150nm의

그림 1. CNT 합성을 위한 공정 순서도

두께를 갖는 TiN 막을 증착하였다. TiN 증착시 공정압력은 5 mTorr (Ar:N₂=10:1)였으며, DC 전력과 기판온도는 각각 300 W와 300°C였다. 또한 Ti의 빠른 질화와 비저항을 감소시키기 위해 기판에 RF 바이어스(124W)를 인가했다. TiN 막의 역할은 Si 기판과 Ni 촉매금속 사이의 계면에 접착력을 향상시키고, 전계방출 특성 측정시 음극전극으로 사용하기 위함이다[4]. 전계차단효과(field-screening effect)를 최소화하기 위해 사진공정(photo-lithography process)을 이용하여 TiN 막막 위에 20μm 직경과 40μm간격을 갖는 144x144 디스크 어레이(disk array)를 제작한 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ni를 증착하고 lift-off 공정을 통해 CNT 합성을 위한 촉매 증착공정을 수행하였다. 촉매 전처리에 따른 CNT의 구조적 물성의 변화를 분석하기 위해 플라즈마 식각(etching)시의 RF 전력(200-500W, 식각시간 2분으로 동일) 및 식각시간(1-7분, RF 전력은 300W로 동일) 등을 변화하여 처리한 후 *in-situ*로 소스가스인 아세틸렌(C₂H₂)을 추가하여 RF 전력 100W에서 30분 동안 CNT를 성장시켰다.

전처리된 촉매금속 및 합성된 CNT의 표면형상은 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-6340F, JEOL)과 원자현미경(AFM, XE-100, PSIA)을 이용했고, Raman 분광법(Raman spectroscopy, LabRam HR, Jobin-Yvon)으로 탄소구조 및 결정성의 변화를 분석했다. 또한 자체 제작한 전계방출 특성 분석 장치[5]를 이용하여 성장된 CNT의 전류-전압 특성을 측정, Fowler-Nordheim 식을 이용하여 도식화한 후, 전계방출 특성과 CNT의 구조 및 탄소결합상과의 상관관계를 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 2와 3은 촉매의 전처리 공정 중 RF 전력과 식각시간의 변화에 따른 Ni 촉매와 그 위에 성장된 CNT의 FE-SEM 사진이며, 그 결과를 각각 그림 4와 5에 정리했다. 그림 2에 나타난 바와 같이 Ni 촉매 표면을 NH₃ 플라즈마를 이용하여

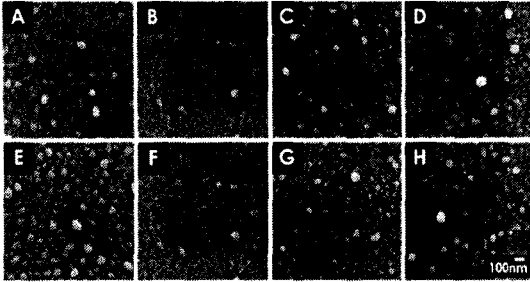


그림 2. 전처리 조건(A-D: RF전력, E-F: 식각시간)에 따른 Ni 촉매 표면의 FE-SEM 사진 (A: 200W, B: 300W, C: 400W, D: 500W, E: 1min, F: 2min, G: 5min, H: 7min)

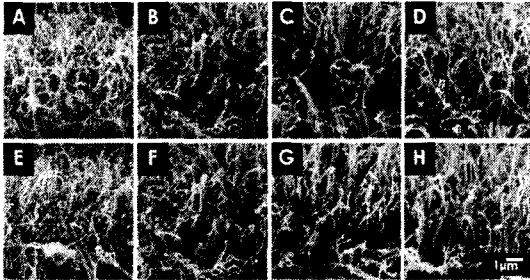


그림 3. 전처리 조건에 따라 성장된 CNT의 FE-SEM 단면사진 (시료명은 그림 2와 동일)

전처리를 수행하면 기관과 Ni 촉매의 열평창 계수의 차로 인해 Ni 박막이 응집(agglutination)되어 작은 물방울(droplet) 혹은 island)을 형성한 후, 소스가스(C₂H₂)가 공급되면 촉매에 탄소 원자가 흡착, 과잉(super saturation) 공급 후, 그림 3과 같이 CNT가 형성된다. 본 연구에서는 그림 4에 나타난 바와 같이 촉매 전처리 RF 전력이 300W 및 식각시간이 2분인 조건을 기준으로 응집된 크기와 표면의 거칠기가 감소 후 증가했다. 이는 플라즈마 처리 시간 혹은 RF 전력이 증가하면 그림 2의 시료 B와 F에 나타난 최소 크기의 Ni droplet이 더욱 강력해진 플라즈마 밀도 혹은 식각시간의 증가로 수반되는 과잉 열에너지로 인해 최소크기를 갖는 droplet 상호간에 다시 재결합하여 촉매입자의 크기가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 그림 5에 나타난 바와 같이 성장된 CNT의 길이 및 직경을 고려하면 전력과 식각시간이 증가할수록 CNT 직경은 완만하게 감소했으며, 길이는 300W 및 2분 조건에서 최대값을 가졌다. 직경이 감소한 이유는 CNT 합성시에도 지속적으로 공급되는 열과 NH₃ 식각으로 촉매 입자가 감소, 결과적으로 CNT의 직경은 감소 혹은 큰 변화를 갖지 못한다. 또한 일반적으로 CNT의 길이가 최대값을 갖는 Ni 촉매입자의 임계크기(critical size)가 있는데, 본 연구에서는 입자 크기가 약 45-50nm일 때, 길이가 최대(~5μm)인 CNT를 얻을 수 있었다. 또한 표면이 고불수록 성장성이 가장 좋았으며, 결정크기가 작을수록 CNT의 성장밀도도 비교적 높았다. 이러한 결과로 촉매금속의 전처리를 통해서 CNT의 성장제어가 가능하다고 사료된다.

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 D피크 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[6]. 그림 6은 각 전처리 조건에 따라 성장된 CNT의 Raman 스펙트럼을 PeakFit v.4.11을 이용하여 2개의 피크로 분해(deconvolution)후, I_D/I_G강도비의 변화를 정리한 것이다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 RF 300W 및 2분을 기준으로 I_D/I_G 강도비가 증가 후 감소하는 경향을 보였

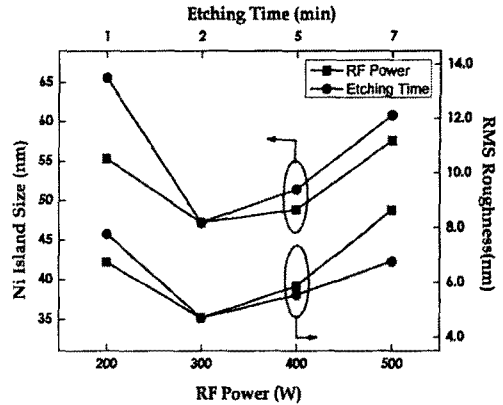


그림 4. 전처리 조건에 따른 Ni 촉매의 입자크기 및 표면 거칠기 변화

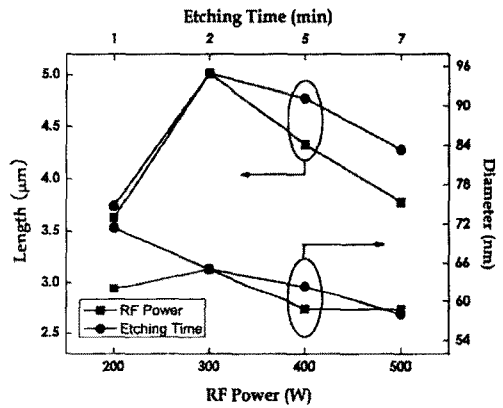


그림 5. 전처리 조건에 따라 성장된 CNT의 길이 및 직경 변화

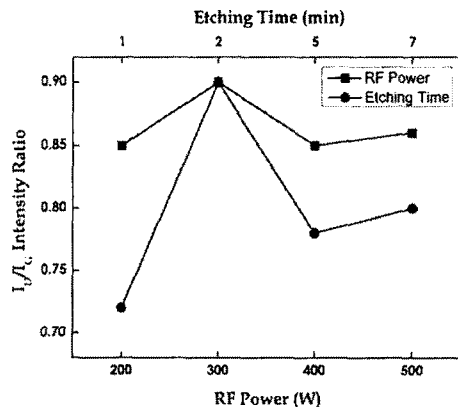


그림 6. 전처리 조건에 따라 성장된 CNT의 I_D/I_G 강도비 변화

다. 즉 이 조건에서 CNT의 결정성이 상대적으로 가장 떨어짐을 의미한다. RF 전력에 따른 경우는 시료간의 I_D/I_G 강도비의 변화가 적었으나, 식각시간에 따라서는 2분 처리한 시편과 타 시편의 변화정도가 상대적으로 컸다. 이는 그림 4와 그림 5에서 알 수 있듯이 전처리된 촉매 입자의 크기와 성장된 CNT의 직경의 변화가 RF 전력에 비해 식각시간에 따라 크게 나타나 I_D/I_G 강도비의 변화가 큰 것으로 사료된다. I_D/I_G 경향성은 AFM의 결과인 표면 거칠기와는 반대적인 경향성을 보이는데, 이는 Ni 촉매의 어떠한 임계크기가 존재하여 CNT의 결정성에 영향을 끼치는 것으로 사료된다[7,8].

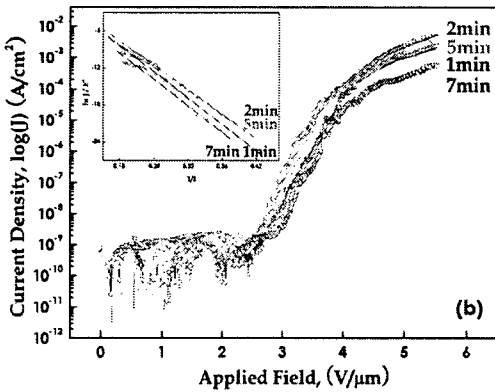
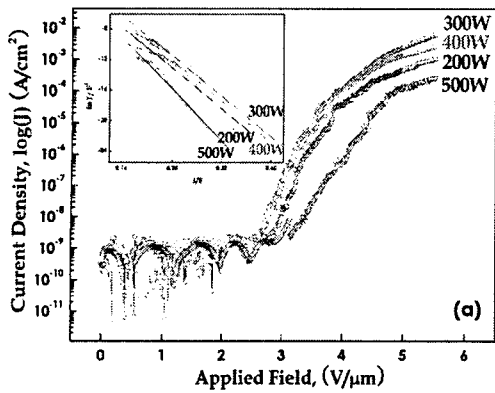


그림 7. 전처리 (a) RF전력, (b) 식각시간에 따라 성장된 CNT의 전압-전류특성 (F-N plot 삽입)

그림 7은 전처리 조건에 따라 성장된 다양한 CNT에 대하여 인가 전계(E)에 대한 방출 전류밀도($\log(I)$) 특성을 나타낸 것이고, 각각에 대한 Fowler-Nordheim(F-N) plot ($\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$)을 그림 7에 삽입했다. 전계방출 측정시 압력은 2.0×10^{-8} Torr 이하였고, 음극과 양극간의 거리는 200 μm 였다. 그림 7에 정리한바와 같이 모든 F-N plot이 직선으로 나타났는데 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 문턱전계(threshold field, E_{th} V/ μm)값은 방출 전류밀도가 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 도달했을 때의 전계값으로 산정했고, 최대 전류밀도(maximum current density, J_{max} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)는 시편에 5.5V/ μm 가 인가됐을 때 양극에 흐르는 전류로 정의하여, 그 결과를 그림 8에 정리했다.

그림 7과 그림 8에 나타난 바와 같이 RF 300W, 2분 동안 처리된 시료가 다른 시료에 비해 상대적으로 높은 최대 전류밀도($6.4\text{mA}/\text{cm}^2$) 및 가장 낮은 문턱전계(3.19V/ μm)를 나타냈다. 위 시편의 전계방출 특성과 앞에서 언급한 FE-SEM, AFM 및 Raman 분광법의 결과들을 같이 고려해보면 전처리된 촉매 입자의 크기가 작을수록 CNT의 높이는 증가하는 반면 결정성은 떨어졌고, 이는 가장 큰 전계방출 전류를 갖게 했다. 즉 CNT의 직경보다 길이와 결정성이 전계방출 특성을 좌우함을 알 수 있는데, 길이가 길면 종횡비(aspect ratio)가 급격히 증가하고, 잘 정렬된 흑연의 탄소결합상 보다는 불순물 형태의 탄소질에서 보다 더 쉽게 전계방출이 활성화됨을 알 수 있었다.

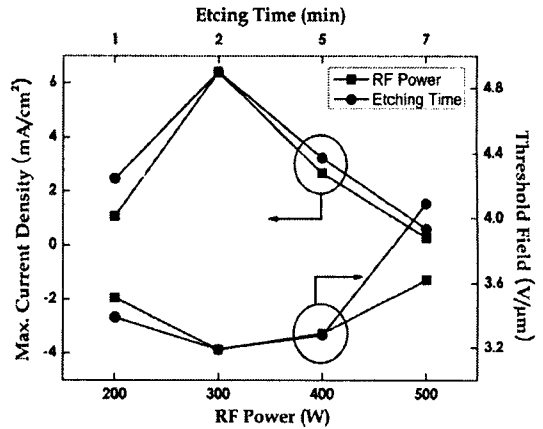


그림 8. 전처리 조건에 따라 성장된 CNT의 최대전류 밀도 및 문턱전압의 변화

3. 결 론

본 연구에서는 CNT를 합성하기 전 촉매금속의 전처리를 통해서, 성장된 CNT의 구조적인 물성의 변화와 그에 따른 전계방출 특성을 평가했다. FE-SEM, AFM 및 Raman 분광법을 통하여 CNT의 구조적 물성(직경, 길이 결정성, 밀도)이 촉매금속의 전처리에 따라서 제어됨을 알 수 있었고, 이러한 특성이 CNT의 전계방출 특성에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 그리고, 촉매금속의 전처리를 통해 균일한 크기와 고 큰 표면을 갖는 많은 수의 결정 입자를 형성하는 것이 CNT의 길이와 결정성을 제어함으로써 우수한 전계방출 특성(높은 전류밀도 및 낮은 문턱전압)을 얻는데 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. H. Yen, I. C. Leu, C. C. Lin, and M. H. Hon, "Effect of catalyst pretreatment on the growth of carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, 13, 1237-1241, 2004.
- [2] Y. M. Wong, S. Wei, W. P. Kang, J. L. Davidson, W. Hofmeister, J. H. Huang, and Y. Cui, "Carbon nanotubes field emission devices grown by thermal CVD with palladium as catalysts", *Diamond and Related Materials*, 13, 2105-2112, 2004.
- [3] Y. S. Jung and D. Y. Jeon, "Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Surface Science*, 193, 129-137, 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] 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.
- [7] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, "Pulsed plasma-induced alignment of carbon nanotube", *Materials Letters*, 57, 3699-3704, 2003
- [8] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, "Effect of catalyst layer thickness and Ar dilution on the plasma", *Diamond and Related Materials*, 12, 821-826, 2003
- [9] M. Hirakawa, S. Sonoda, and C. Tanaka, "Electron emission properties of carbon nanotubes", *Appl. Surf. Sci.*, 169-170, 662-665, 2001.