

## 기판 바이어스에 따른 탄소 나노튜브의 구조적 물성

박창균, 윤성준, 박진석  
한양대학교 전자전기제어계측공학과

### Structural properties of carbon nanotubes: The effect of substrate-biasing

Chang-Kyun Park, Sung-Jun Yun, Jin-Seok Park

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

**Abstract** - Both negative and positive substrate bias effects on the structural properties and field-emission characteristics are investigated. carbon nanotubes (CNTs) are grown on Ni catalysts employing an inductively-coupled plasma chemical vapor deposition (ICP-CVD) method. Characterization using various techniques, such as field-emission scanning electron microscopy (FESEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Auger spectroscopy (AES), and Raman spectroscopy, shows that the physical dimension as well as the crystal quality of CNTs grown can be changed and controlled by the application of substrate bias during CNT growth. It is for the first time observed that the prevailing growth mechanism of CNTs, which is either due to tip-driven growth or based-on-catalyst growth, may be influenced by substrate biasing. It is also seen that negative biasing would be more effectively role in the vertical-alignment of CNTs compared to positive biasing. However, the CNTs grown under the positively bias condition display much better electron emission capabilities than those grown under negative bias or without bias. The reasons for all the measured data regarding the structural properties of CNTs are discussed to confirm the correlation with the observed field-emissive properties.

## 1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1차원 구조를 갖는 나노물질로 저차원계가 갖는 특징적인 전기적·화학적·구조적 성질로 인하여 다양한 응용 가능성을 지닌다[1]. 특히 탄소 나노튜브가 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 펌프 내에서의 이온충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문에 전계방출 소자로써의 탄소 나노튜브 응용은 매우 구체화 되고 있다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 전계방출 소자 응용을 위한 중요한 요소 중 하나는 기판위에 잘 정렬된 탄소 나노튜브의 수직 배열이다. 특히, 최근에는 탄소 나노튜브 성장 공정 중 기판에 전기적인 바이어스(bias)를 인가하여 탄소 나노튜브의 효과적인 수직정렬을 도모하고자 하는 연구들이 보고된 바 있다[2-4]. 그러나 양과 음 바이어스 효과에 대한 상반된 결과들이 보고되고 있는 바, 이는 아직까지 탄소 나노튜브 성장 시 인가하는 바이어스 효과에 대한 충분한 검토가 이루어 지지 않았음을 의미한다.

따라서, 본 연구에서는 유도결합 플라즈마 화학기상증착방법에 의한 탄소 나노튜브 합성시 인가한 기판 바이어스가 탄소 나노튜브의 나노구조와 성장 및 전계방출 성능에 미치는 영향을 정확히 규명하기 위하여 보다 체계적인 실험적인 연구를 수행하였다. 또한, 본 연구를 통하여 얻어진 결과들로부터 바이어스 효과에 대하여 기존의 보고들과 다른 몇 가지 새로운 결과를 제시 하였으며, 탄소 나노튜브의 구조적인 물성과 전계방출 특성 사이의 상관관계를 도출하고, 이를 탄소 나노튜브의 성장모델의 측면에서 이론적으로 검토하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

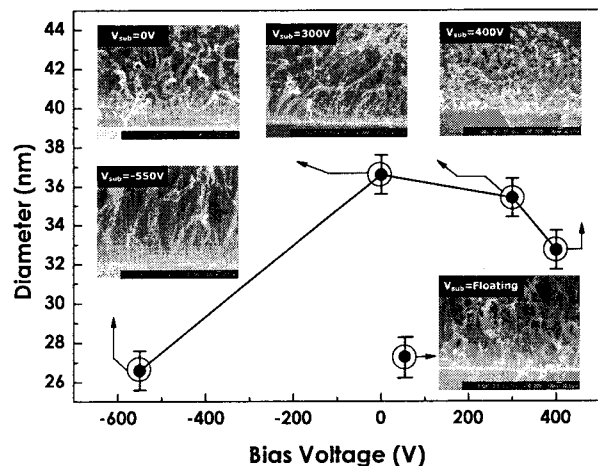
먼저, 500 $\mu$ m 두께와 1~30 $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 습식 세정된 p-type Si(100) 기판위에 음극과 기판사이에 흐르는 누설전류를 최소화시키기 위하여 열 산화 공정을 이용하여 SiO<sub>2</sub>를 200nm 증착한 후, 그 위에 음영 처리된 마스크(shadow mask)와 DC 마그네트론(magnetron) 스퍼터(sputter)를 이용하여, 150nm의 두께와 100 $\mu$  $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 TiN 박막을 증착하였다. TiN 박막 위에 5 $\mu$ m 직경과 10 $\mu$ m 간격을 갖는 600 $\times$ 600 디스크(disk) 어레이(array)를 제작한 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여, Ni 촉매박막을 증착하고, lift-off 공정을 통하여 탄소 나노튜브 합성을 위한 촉매 증착 공정을 수행하였다. 또한 탄소 나노튜브를 성장시키기 전, NH<sub>3</sub> 플라즈마를 이용하여 Ni 촉매 박막의 표면을 5min분 동안 식각(etching) 하였다. 이와 같이 준비된 시편을 유도결합 플라즈마 화학기상증착 장치를 이용하여 공정압력 2Torr, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 가스혼합비 8/1, 기판온도 600 $^{\circ}$ C, RF 전력 300W 등의 조건에서 20min 동안 기판 바이어스 전압을 -550V에서 400V까지 변화시키면서 탄소 나노튜브를 합

성하였다. 기판에 바이어스가 인가되지 않은 부유(floating)조건에서 기판에 생성된 자기-바이어스(self-bias) 전압은 약 50V였다.

합성된 탄소 나노튜브의 미세 단면구조는 주사전자 현미경(FESEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 초기성장 단계에서 탄소 나노튜브와 Ni 촉매박막과의 상호작용 및 탄소 나노튜브의 성장 메커니즘을 규명하기 위하여 고해상도 투과전자 현미경(HRTEM, JEM-2100, JEOL)을 사용하였다. 또한 합성된 탄소 나노튜브의 탄소상 결합구조와 결정성은 Raman 분광법(Raman spectroscopy, T6400, Jobin Yvon)을 사용하였고, Auger 전자 분광법(AES, PHI680, Physical Electronics)을 이용하여 화학적 결합구조 분석을 수행하였다. 또한, 합성된 모든 탄소 나노튜브는 자체 제작된 전계방출 측정장치를 통하여 방출전류를 측정하였다. 전계방출 측정이전 측정기내 진공도는 2 $\times$ 10<sup>-8</sup>Torr 이하였고, 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 5분간 burn-in 테스트를 수행하였으며, 전압증가 모드(voltage sweep mode)에서 5차례 이상 측정 후, 전계방출 특성을 분석하였다.

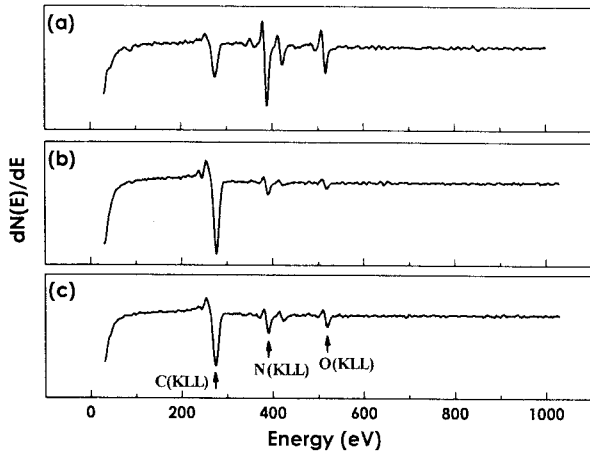
### 2.2. 결과 및 고찰

그림1은 각기 다른 음과 양의 기판 바이어스 인가 전압조건에서 성장시킨 탄소 나노튜브의 FESEM 단면사진과 이를 이용하여 측정된 탄소 나노튜브의 직경변화를 정리하였다. 그림1에 나타낸바와 같이 음의 기판 바이어스 조건(-550V)에서 성장된 탄소 나노튜브 혹은, 양의 바이어스 조건(300V)에서 성장된 탄소 나노튜브가 타 조건에서 성장된 것보다 상대적으로 좀 더 기판과 수직정렬이 잘 되었다. 반면 기판 바이어스 전압이 0V와 기판에 전압을 인가하지 않은 부유(floating)상태에서 성장된 탄소 나노튜브는 뒤엎히고, 불규칙적인 방향성을 가졌고, 큰 양의 바이어스 조건(400V)에서 성장된 탄소 나노튜브는 잘 성장되지 않았다. 반면, 기판 바이어스 전압이 -550V와 같이 큰 음의 전압이 인가되어 합성된 탄소 나노튜브인 경우, 직경이 급격히 감소함을 알 수 있다. 그 이유는 기판에 음 바이어스가 크게 인가된 경우, 플라즈마 내 여기된(excited) NH<sub>3</sub> 이온(ion)들이 기판으로 가속되어 탄소 나노튜브 합성 중에도 촉매를 계속 식각하여 촉매입자를 감소시키기 때문으로 사료된다[5].

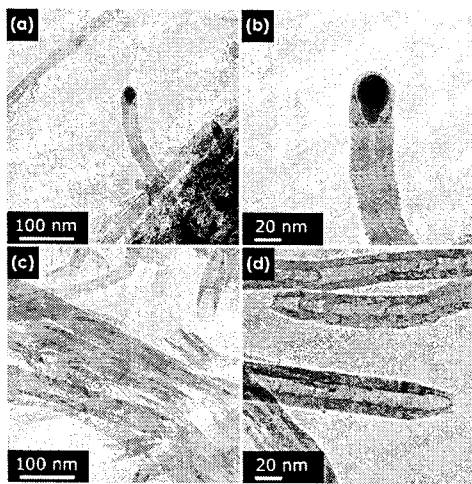


<그림 1> 기판 바이어스 변화에 따라 성장된 CNT의 FESEM 단면사진과 직경의 변화.

기판 바이어스 전압의 변화에 따른 질소를 포함한 중(species)들의 반응은 각 바이어스 조건에서 합성된 탄소 나노튜브의 Auger 스펙트럼 결과에서 확인할 수 있었다. 대부분 탄소 나노튜브 성장을 위한 CVD 공정에서 사용되는 N<sub>2</sub> 혹은 NH<sub>3</sub> 가스는 탄소 나노튜브의 수직정렬에 매우 큰 역할을 한다고 보고되고 있다[6]. 그림2는 기판 바이어스 전압에 따라 (a)-550V, (b) 0V, (c) 300V 성장된 탄소 나노튜브의 AES 스펙트럼이다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 AES 스펙트럼은 270eV에서 C(KLL), 380eV에서 N(KLL), 510eV에서 O(KLL) 피크가 나타난다. 특히 그림2의 (a)와 (c)에서 나타낸바와 같



〈그림 2〉 기판 바이어스 (a) -550V, (b) 0V, (c) 300V 조건에서 성장된 CNT의 AES 스펙트럼.

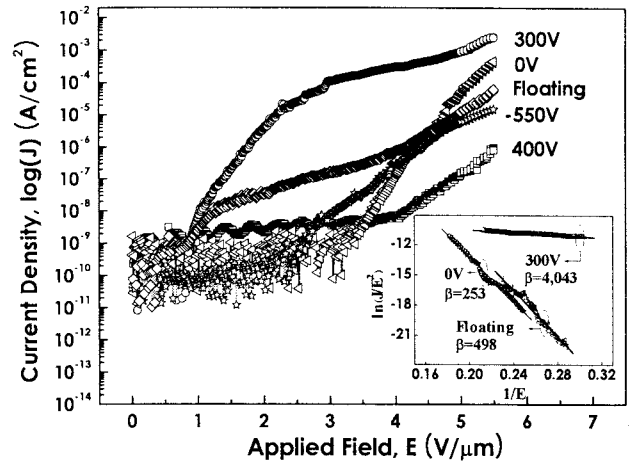


〈그림 3〉 바이어스 (a) -550V, (c) 300V 조건에서 성장된 탄소 나노튜브의 HRTEM 사진. (b)와 (d)는 각 조건에서의 확대사진.

이 기판 바이어스 전압 -550V와 300V에서 성장된 탄소 나노튜브들의 질소 관련 피크가 0V에서 합성된 시편보다 상대적으로 약간 뚜렷한데, 이는 그림1의 FESEM 결과와 일치하듯이 기판 바이어스 전압이 -550V와 300V에서 성장된 탄소 나노튜브가 0V에서 성장한 것보다 기판과 수직정렬이 더 우수함을 알 수 있었다. 또한 기판 바이어스 전압이 400V에서 성장된 탄소 나노튜브가 잘 성장되지 않은 이유는 과도한 양의 바이어스 전압으로 인하여 성장시 촉매막 표면의 탄소원자의 확산을 방해하고, 성장보다 식각이 더 활발히 이루어지기 때문으로 사료된다.

탄소나노튜브의 성장메커니즘(growth mechanism)은 합성방법에 따라 크게 두 가지 성장 모델이 제시되고 있는데, 촉매 금속덩어리가 나노튜브의 팁 끝에 존재하여 성장이 시작되는 팁 성장모델(tip-growth model)과 나노튜브의 뿌리에 존재하는 금속막이 나노튜브 성장의 기반이 되는 베이스 성장모델(base-growth model)로 설명되고 있다[7]. 기존 바이어스 효과 연구에 따르면 합성시 인가한 바이어스 변화에 따라 탄소 나노튜브의 나노구조와 성장 메커니즘은 변화되지 않았다고 보고하고 있다[4]. 그러나, 본 연구에서 수행한 HRTEM 분석에서는 이와 다른 결과가 나타났다. 그림3의 (a)와 (c)에 각각 음의 바이어스(-550V)와 양의 바이어스(300V) 조건에서 성장된 탄소 나노튜브의 HRTEM 사진을 나타냈으며, 그림3(b)와 3(d)는 각 사진의 탄소 나노튜브 팁 부근을 확대한 사진을 정리하였다. 즉, -550V에서 성장된 탄소 나노튜브(그림3(b))는 팁 끝에 주변의 탄소로 둘러싸여 있는 Ni 촉매 입자를 갖고 있어, 팁 성장모델이 우세하였음을 알 수 있다. 반면 300V에서 성장된 탄소 나노튜브(그림3(d))는 다중벽(multi-walled) 및 대나무(bamboo-like) 구조를 갖으나, 팁 끝에 어떠한 것도 포함되어 있지 않기 때문에 베이스 성장모델을 따르는 것으로 관찰되었다[8]. 이는 탄소 나노튜브의 성장메커니즘의 변화가 일어나는 결정적인 바이어스 전압을 정확하게 알 수는 없으나, 성장 메커니즘이 기판 바이어스에 따라 달라질 수 있음을 실험적 결과로 나타낸 것이라고 할 수 있다.

그림4는 본 연구에서 합성시킨 탄소 나노튜브의 전계세기(E)에 따른 방출 전류밀도(log(I))의 변화를 나타내었고, 방출 전류밀도가  $1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  이상 되는 탄소 나노튜브 시편에 한해서 그에 따른 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프( $\ln(I/E^2)$  vs.  $1/E$ )[9]를 삽입하였다. 모든 F-N 그래프는 직선으로 나타났는데, 이는 탄소 나노튜브의 전자방출이 터널링(tunneling)에 의한 것임



〈그림 4〉 성장된 CNT의 전계세기에 따른 방출전류밀도(Fowler-Nordheim 그래프 삽입).

을 증명하고, 탄소 나노튜브의 일함수를 흑연(4.6eV)과 같다고 가정 한 후, F-N 그래프에서 전계방출인자(field enhancement factor,  $\beta$ )를 계산하였다. 또한 전자방출에 필요한 임계 전계(threshold field,  $E_{thr}$  V/ $\mu\text{m}$ )값은 방출 전류가  $1 \mu\text{A/cm}^2$ 에 도달 했을 때의 전계 값으로 산정하였고, 최대 전류밀도(maximum current density,  $J_{max}$   $\mu\text{A/cm}^2$ )는 시편에 5.5V/ $\mu\text{m}$ 가 인가되었을 경우 양극에 흐르는 전류이다. 양의 바이어스 조건에서 합성된 탄소 나노튜브는 음의 바이어스 혹은 바이어스를 인가하지 않은 경우보다 전계방출 특성은 뛰어났으며, 특히 300V에서 성장된 탄소 나노튜브가  $\beta=4,034$ ,  $E_{thr}=1.75\text{V}/\mu\text{m}$ ,  $J_{max}=2.45\text{mA/cm}^2$ 으로 가장 뛰어났다. 반면, 400V에서 성장시킨 탄소 나노튜브는 전계방출이 잘 이루어지지 않았다.

### 3. 결 론

ICP-CVD 장치를 이용하여 기판 바이어스 전압을 변화 시키면서 합성된 탄소 나노튜브의 전계방출과 구조적 특성을 분석하였다. 먼저, FESEM과 AES 분석을 통하여 성장시 기판 바이어스를 조정하여 플라즈마 분포를 변화시켜 탄소 나노튜브의 직경, 성장밀도, 길이 및 기판과의 수직정렬 정도를 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 HRTEM, Raman 분광법 및 전계방출 특성 분석을 통하여 기판 바이어스의 변화는 탄소원자의 촉매금속내 부로의 확산 및 후연면 성장을 위한 벌크(bulk)확산을 제어하여 탄소 나노튜브의 결정성과 성장 메커니즘을 변화시킬 수 있었고, 이러한 결과는 탄소 나노튜브의 전계방출 특성에 큰 영향을 끼칠 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 기판에 양의 바이어스를 인가하여 성장시킨 탄소 나노튜브들이 음의 바이어스 혹은 바이어스를 인가하지 않고 성장시킨 것들보다 전계방출 특성이 향상(방출전류와 전계방출인자의 증대 및 임계전계의 감소)됨을 알 수 있었고, 과도한 바이어스 인가는 오히려 구조적 불성 및 전계방출 특성을 저하시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 즉 기판 바이어스 제어 기술은 탄소 나노튜브의 구조적 불성 및 전계방출 특성에 큰 영향을 끼친다는 결론을 도출하였다.

이 연구에 참여한 연구자는 『2단계 BK21 사업』의 지원비를 받았음

### 〈참 고 문 헌〉

- [1] J. M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, and N. Weiss, Carbon, vol. 40, pp. 1715-1728, 2002.
- [2] Y. Avigal and R. Kalish, Appl. Phys. Lett., vol. 78, pp. 2291-2293, 2001.
- [3] Y. Chen, D. T. Shaw, and L. Guo, Appl. Phys. Lett., vol. 76, pp. 2469-2471, 2000.
- [4] C. L. Tsai and C. F. Chen, Diamond Relat. Mater., vol. 12, pp. 1615-1620, 2003.
- [5] J. H. Choi, T. Y. Lee, S. H. Choi, J. H. Han, J. B. Yoo, C. Y. Park, T. W. Jung, S. G. Yu, W. K. Yi, I. T. Han, and J. M. Kim, Thin Solid Films, vol. 435, pp. 318-323, 2003.
- [6] T. Y. Kim, K. R. Lee, K. Y. Eun, and K. H. Oh, Chem. Phys. Lett., vol. 372, pp. 603-607, 2003.
- [7] M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, and V. Filip, J. Appl. Phys., vol. 90, pp. 1529-1533, 2001.
- [8] C. J. Lee, J. H. Park, S. Y. Kang, and J. H. Lee, "Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes," Chem. Phys. Lett., vol. 326, pp. 175-180, 2000.
- [9] M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, and H. Yamakawa, Appl. Surf. Sci., vol. 169, pp. 662-665, 2001