

촉매처리 방법에 따른 탄소 나노튜브의 전계방출 특성

박창균, 윤성준, 박진석
 한양대학교 전자전자제어계측공학과

Field-emission characteristics of carbon nanotubes: The effect of catalyst preparation

Chang-Kyun Park, Sung-Jun Yun, Jin-Seok Park
 Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - We present experimental results that regard the effects of catalyst preparation on the structural and field-emissive properties of CNTs. The CNTs used in this research have been synthesized using the inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD) method. Catalyst materials (such as Ni, Co, and Invar 426) are varied and deposited on buffer films by RF magnetron sputtering. Prior to growth of CNTs, NH₃ plasma etching has also been performed with varying plasma etching time and power. For all the CNTs grown, nanostructures and morphologies are analyzed using Raman spectroscopy and FESEM, in terms of buffer films, catalyst materials, and pre-treatment conditions. Furthermore, the field electron-emission of CNTs are measured and characterized in terms of the catalyst preparation environments. The CNTs grown on Ni catalyst layer would be more effectual for enhancing the growth rate and achieving the vertical-alignment of CNTs rather than other buffer materials from results of SEM study. The crystalline graphitic structure of CNTs is improved as the catalyst dot reaches a critical size. Also, the field-emission result shows that the CNTs using Ni catalyst would be more favorable for improving electron-emission capabilities of CNTs compared with other samples.

합성된 모든 탄소 나노튜브는 자체 제작된 전계방출 측정장치를 통하여 방출 전류를 측정하였다. 전계방출 측정이전 측정기내 진공도는 2×10^{-9} Torr이었고, 피드스루(feedthrough)가 장착된 4개의 조정기(manipulator)와 양극(anode) 공동 접지를 통하여 단 한 번의 진공작업으로도 4개의 시편을 측정할 수 있도록 설계하였으며, 고배율 CCD(charge coupled device)가 부착된 모니터링 장치를 이용하여 측정시 발생될 수 있는 아크전류의 유무를 감시하였다[4]. 측정시 사용한 SMU(source measurement unit, Keithley 237)는 1.1kV에서 10mA, 혹은 110V에서 100mA까지의 성능을 갖고, pA 범위의 전류까지 측정이 가능하였으며, 측정된 모든 데이터는 Labview(v.6i)와 IEEE488 인터페이스(interface)를 이용한 데이터 인식장치를 통하여 자동으로 분석하였다. 또한 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 5분간 burn-in 테스트를 수행하였고, 전압증가 모드(voltage sweep mode)에서 5차례 이상 측정 후, 전계방출 특성을 분석하였다.

1. 서 론

탄소 나노튜브는 (carbon nanotubes, CNTs) 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성, 그리고 뛰어난 전계방출 특성 등으로 인해 여러 분야에서 응용 가능성이 높아 최근 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 탄소 나노튜브의 합성방법 중 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)방법은 낮은 공정 온도와 대면적 성장이 가능하여 탄소 나노튜브를 이용한 전자소자 제작이 많은 장점을 갖는 것으로 보고되고 있다. 그러나 최근 화학기상장치를 이용하여 제작된 탄소 나노튜브는 촉매의 종류, 증착조건 및 전처리력을 위한 식각기술과 합성조건에 따라 구조 및 전자 방출 특성이 매우 크게 변하여 전자소자 공정시 탄소 나노튜브의 구조제어 문제가 대두되고 있으나 현재까지 촉매 처리조건에 관한 연구가 미흡하다[2, 3].

따라서, 본 연구에서는 촉매막의 종류(Ni, Co, Invar426)와 증착두께 및 전처리 조건(식각 시간 및 전력)을 변화시키면서 촉매를 제작 한 후, 유도 결합 플라즈마 화학기상증착(inductively-coupled plasma chemical vapor deposition, ICP-CVD) 방법을 이용하여 탄소 나노튜브를 합성하였다. 합성된 탄소 나노튜브는 FESEM, Raman 분광법을 통하여 구조적 물성을 수행하였고, 전계방출 특성을 평가 후, 촉매의 처리조건이 탄소 나노튜브의 구조적 물성과 전계방출 특성에 끼치는 상관관계를 규명하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

표1은 본 연구에서 촉매막의 종류와 증착두께 및 전처리 전력과 시간의 실험조건을 나타내었다. 먼저, 500 μ m 두께와 1~30 Ω cm의 비저항을 갖는 습식 세정된 p-type Si(100) 기판위에 음극과 기판사이에 흐르는 누설전류를 최소화시키기 위하여 열 산화공정을 이용하여 SiO₂를 200nm 증착한 후, 그 위에 음영 처리된 마스크(shadow mask)와 DC 마그네트론(magnetron) 스퍼터(sputter)를 이용하여, 150nm의 두께와 100 μ cm의 비저항을 갖는 TiN 박막을 증착하였다. TiN 박막 위에 20 μ m 직경과 40 μ m 간격을 갖는 600 \times 600 디스크(disk) 어레이(array)를 제작한 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여, Ni, Co, Invar426 촉매막의 증착시간을 변화시키면서 증착하였고, lift-off 공정을 통하여 탄소 나노튜브 합성을 위한 촉매 증착 공정을 수행하였다. 또한 탄소 나노튜브를 성장시키기 전, NH₃ 플라즈마를 이용하여 Ni 촉매막의 표면을 식각전력과 시간을 변화시키면서 식각(etching) 하였다. 이와 같이 준비된 시편을 유도 결합 플라즈마 화학기상증착 장치를 이용하여 공정압력 400mTorr, C₂H₂/NH₃ 가스혼합비 8/5, 기판온도 700 $^{\circ}$ C, RF 전력 300W 등의 조건에서 30min 동안 기판 바이어스 전압을 -550V에서 400V까지 변화시키면서 탄소 나노튜브를 합성하였다.

합성된 탄소 나노튜브의 미세 단면구조는 주사전자 현미경(FESEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 탄소상 결합구조와 결정성은 Raman 분광법(Raman spectroscopy, T6400, Jobin Yvon)을 사용하였다. 또한,

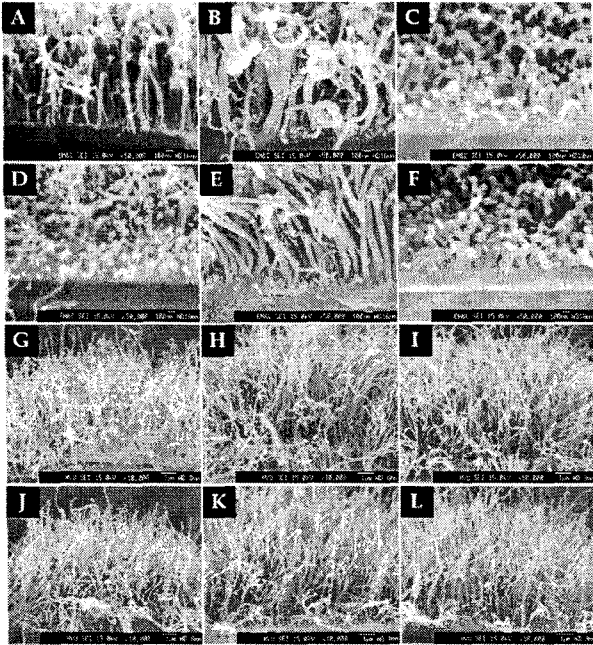
<표1> 촉매 종류 및 증착시간과 전처리 식각 전력 및 시간을 위한 조건.

Sample ID	Parameter	Material	Thickness (nm)	Etching Power (W)	Etching Time (min)
A	Catalyst Layer Type	Ni	80		
B		Co	135		
C		Invar426	20		
D	Catalyst Layer Thickness	Ni	120		
E		Co	270		
F		Invar426	40		
G	Catalyst Etching Power	Ni	80	200	2
H				400	
I				500	
J	Catalyst Etching Time	Ni	80	300	1
K					5
L					7

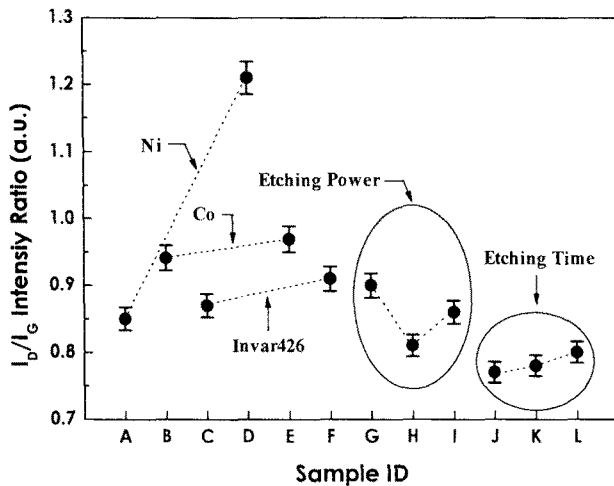
2.2. 결과 및 고찰

그림1은 표1의 실험조건으로 성장된 탄소 나노튜브의 FESEM 단면사진이다. 먼저, 촉매막의 종류(시편A~C)에 따라 성장된 탄소 나노튜브 중 Ni 박막과 Co 박막을 이용한 탄소 나노튜브(시편A, 시편B)는 Invar426 촉매막(시편C)을 이용한 탄소 나노튜브보다 상대적으로 더 길고, 기판과의 수직정렬이 뛰어났다. 특히 Ni 촉매박막을 이용한 탄소 나노튜브는 타 촉매박막을 이용한 탄소 나노튜브보다 직경이 작고, 균일한 분포를 가졌다. 또한 각 촉매박막의 증착시간을 증가하여 성장한 탄소 나노튜브(시편A~C)중 Ni 박막을 사용한 탄소 나노튜브(시편A)는 타 시편(시편B, C)에 비해 전, 후의 성장 길이가 크게 차이가 났고, 좀처럼 성장되지 않았다. 또한 Invar426 촉매박막을 사용한 탄소 나노튜브(시편 C, F)중 촉매박막의 두께가 증가하면 직경이 증가하고, 길이는 감소되었다. 반면 Co 촉매박막을 이용하여 성장된 탄소 나노튜브(시편B, E)는 상대적으로 촉매박막의 두께가 증가하여도 큰 차이가 없었다. 또한 Ni 박막을 촉매로 사용 후 전처리 전력(시편 G~I)과 시간(시편 J~L)의 변화에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 길이 및 직경은 크게 변화가 없었다.

이러한 결과는 탄소 나노튜브 성장 전 NH₃ 플라즈마를 이용한 전처리 공정 후 촉매막의 표면을 관찰하면 알 수 있는데, 일반적으로 CVD 공정을 통하여 합성된 탄소 나노튜브의 직경 및 밀도는 전처리 혹은 합성시 나노촉매입자(nanosized catalytic particles)의 크기(catalyst island size)에 의해 크게 좌우되며, 입자가 클 경우 탄소 나노튜브의 직경은 증가하고, 성장길이는 감소하며 밀도는 저하된다. 탄소 나노튜브 합성시 촉매박막의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion)가 기판의 완충박막에 비해 크고, 이로 인해 고열에 응집화(agglutination) 현상이 뚜렷하여, 수~수십nm 크기를 갖는 입자로 조각난 후, 그 입자를 통하여 탄소 나노튜브가 성장된다[5]. 따라서 본 연구에서 수행된 결과와 같이, 같은 전처리 및 합성조건에서 열팽창계수가 상대적으로 작은 Co와 Invar426을 촉매로 성장된 탄소 나노튜브는 Ni에서 성장된 것보다 전처리 후에도 촉매입자가 잘 형성되지 않거나, 입자크기가 상당히 커 큰 직경을 가졌고, 상대적으로 성장된 밀도가 Ni 보다 떨어져 합성시 탄소 나노튜브간의 Van der Waals 힘의 상호작용이 저하돼 수직성장 정도가 떨어졌다[6].



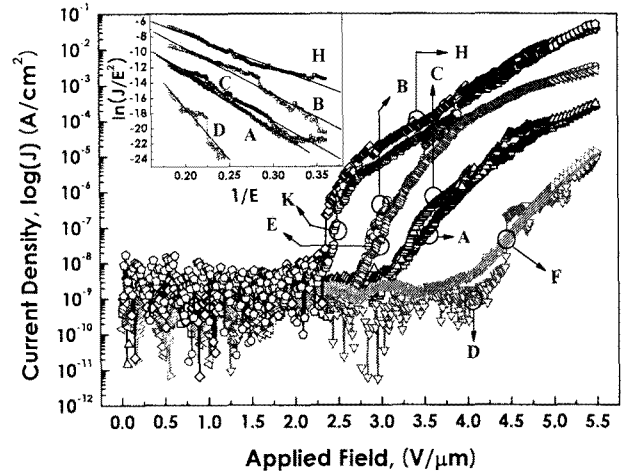
〈그림1〉 촉매처리 조건에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 FESEM 단면사진



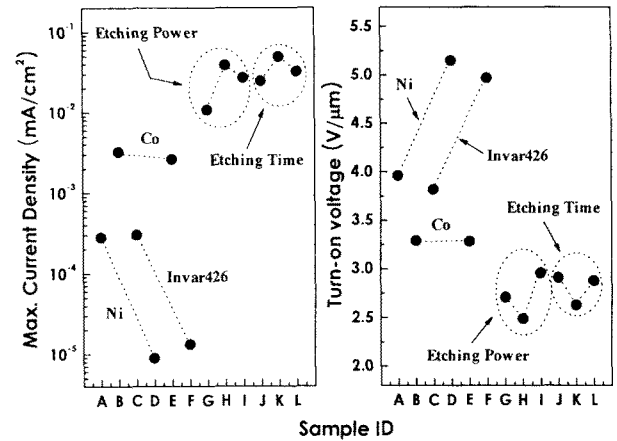
〈그림2〉 촉매처리 조건에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 I_D/I_G 강도세기의 변화

촉매처리 조건에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 탄소 결정질(crystal quality)의 변화를 분석하기 위해 Raman 분광법을 수행하였다. CNT의 Raman 피크(peak)는 주요하게 1580cm⁻¹의 부근에서 전형적으로 결정화된 흑연 피크(G-peak)와 1350cm⁻¹의 부근에서 비정질 탄소 등의 탄소질 분출물 형태를 나타내는 피크(D-peak)가 나타난다. 또한 이 두 피크의 강도비(intensity ratio, I_D/I_G)를 이용하여 탄소 나노튜브의 결정성을 평가하는데, I_D/I_G 강도비가 작으면 작을수록 탄소 나노튜브의 결정성은 향상된다[7]. 그림2는 촉매의 종류와 두께에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 Raman 스펙트럼(그림3)을 PeakFit v.4.11을 이용하여 2개의 피크로 분해(deconvolution) 후, I_D/I_G 강도비의 변화를 정리한 것이다. 일반적으로 본 연구에서 ICP-CVD 방법으로 성장된 모든 탄소 나노튜브의 I_D/I_G 세기가 적어 탄소 결정질이 우수함을 알 수 있었다. 반면 Ni 촉매박막의 두께를 증가시킨 후, 성장한 탄소 나노튜브(시편D)는 그림1의 FESEM결과에서 알 수 있듯 결정성이 급격히 감소하였다. 이는 전처리 후 촉매 금속의 결정립 크기가 임계 크기에 도달할 때까지는 탄소나노튜브의 흑연 구조의 결정성은 향상되지만, 증착두께가 증가되어 임계 크기 이상이 되면 오히려 저하됨을 의미한다[8].

그림3은 본 연구에서 합성시킨 탄소 나노튜브의 전계세기(E)에 따른 방출 전류밀도(log(I))의 변화를 나타내었고, 방출 전류밀도가 우수한 탄소 나노튜브 시편에 대해서 그에 따른 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프(ln(I/E²) vs. 1/E)[9]를 삽입하였다. 또한 전자방출에 필요한 임계 전계(threshold field, E_{th}, V/μm)값은 방출 전류가 1μA/cm²에 도달 했을 때의 전계 값으로 산정하였고, 최대 전류밀도(maximum current density, J_{max}, μA/cm²)는 시편에 5.5V/m가 인가되었을 경우 양극에 흐르는 전류이며, 이 결과를 그림4에 정리하였다. 그림3과 4에서 알 수 있듯이 Ni 촉매박막을 이용하여 증착한 탄소 나노튜브의 전계방출 특성이 가장 우수했으며, 전처리 조건에 따른 전계방출특성의 변화는 상대적으로 촉매금속 박막의 종류 및 두께에 따른 변화보다 적었다.



〈그림3〉 촉매처리 조건에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 전계세기에 따른 방출전류밀도(Fowler-Nordheim 그래프 삽입).



〈그림4〉 촉매처리 조건에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 전계세기에 따른 방출전류밀도(Fowler-Nordheim 그래프 삽입).

3. 결 론

본 연구에서는 ICP-CVD 장치를 이용하여 촉매처리 조건을 변화시키면서 합성된 탄소 나노튜브의 전계방출과 구조적 특성을 분석하였다. 촉매박막의 종류에 따라 탄소 나노튜브의 구조적 물성이 크게 변화함을 알 수 있었는데, 특히 Ni 촉매박막을 사용한 탄소 나노튜브의 구조적, 전기적 물성이 가장 뛰어났으나, 촉매박막의 증착두께에 따라 물성의 변화가 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 전처리 공정은 상대적으로 탄소나노튜브의 물성에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 촉매처리 조건을 변화 시킴으로써 탄소 나노튜브의 구조적물성 및 전계방출 특성을 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다

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

【참 고 문 헌】

- [1] M. Hirakawa, S. Sonoda, and C. Tanaka, Appl. Surf. Sci., 169-170 (2001) 662.
- [2] 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, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4679.
- [3] C. J. Lee, J. H. Park, and J. A. Yu, Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 250.
- [4] C. K. Park, J. P. Kim, Y. D. Kim, H. S. Uhm, and J. S. Park, Thin Solid Films, 496 (2004) 142.
- [5] X. Chen, R. Wang, J. Xu, and D. Yu, Micron, 35 (2004) 455.
- [6] J. F. Shackelford, "CRC Materials Science and Engineering Handbook", (1994) 5-212.
- [7] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, Appl. Phys. A, 73 (2001) 409.
- [8] Y. T. Jang, J. H. Ahn, Y. H. Lee, and B. K. Ju, Chem. Phys. Lett., 372 (2003) 745.
- [9] M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, and H. Yamakawa, Appl. Surf. Sci., 169 (2001) 662.