

STS 기판 위에서 성장한 탄소나노튜브의 전계방출특성평가 Field Emission Characteristics of Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel

*방윤영¹, #장원석²

*Y. Y. Bang¹, #W. S. Chang(paul@kimm.re.kr)¹

¹한국기계연구원 나노공정장비연구센터

Key words : Carbon nanotube, Field emission, Fowler-Nordheim, PECVD, STS

1. 서론

전계방출 소자는 1960년대에 그 원리가 발명된 후 많은 연구가 진행되었지만 대면적 전자방출원 제조의 어려움과 고진공 봉착, 전자빔 집속 등의 문제로 인해 실용화가 늦어지고 있다. 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)¹⁾는 지금까지 발견된 물질 중 전계방출 특성이 가장 우수하다고 알려져 있다. 특히 탄소나노튜브는 화학적 안정성 및 기계적 강도 등이 매우 뛰어나고²⁾, 중형비가 매우 커 전자 방출원 재료로 각광을 받고 있다. 또한 끝이 예리해 전계가 끝부분에 집중하기 때문에 가열하지 않고 전계의 인가만으로도 쉽게 전자를 방출시킬 수 있어 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 방출 전자의 에너지 분포 폭이 좁고 전류 밀도가 높아 우수한 전자 방출원의 조건을 갖추고 있다. 이밖에도 탄소나노튜브의 응용은 평판디스플레이, 메모리소자, 에너지 저장장치, 복합재 등 우수한 특성 이용하여 연구가 활발히 진행되어오고 있다²⁻⁴⁾.

FED는 냉음극 전자원(cold cathode electron source)인 전계방출 에미터 어레이(Field emitter array)를 행렬로 선택하여 CRT와 같은 전자선(electron beam)으로 형광체를 때려 음극발광(cathodoluminescent)을 내게 하는 원리를 이용하는 디스플레이이다. 전압에 대한 전류의 비선형 관계는 높은 명도 대비를 주어서 색을 포함하는 많은 정보량을 지닌 화면을 행렬 구동으로 표시하는 것을 가능하게 해준다⁵⁾.

FED 응용에 있어 현재 활발히 연구되고 있는 것은 분말 형태의 탄소나노튜브를 여러 가지 유리물 및 무기물에 섞어 만든 탄소나노튜브 paste를 스크린 인쇄하는 방법이다. 그러나 paste 인쇄 후 소성을 하여도 일부의 유기물이 잔류하여 FED 소자의 진공도를 떨어뜨림으로써 탄소나노튜브 emitter의 동작 안정성을 악화시키는 단점을 가지고 있다. 또한 향후 FED 소자가 지향하는 고정세화(高精細化)와 저전압 구동을 위해서는 인쇄법이 적당하지 않으므로 고정세화 및 저전압 구동이 가능하고 저온에서 대면적 기판에 탄소나노튜브를 직접 성장시킬 수 있는 화학기상증착법(CVD)에 관해 많은 연구가 진행되고 있다.

하지만 저온에서 성장된 탄소나노튜브의 경우에는 비정질 탄소 등의 불순물이 함께 존재할 수 있다. 이를 해결하기 위해 탄소나노튜브를 성장시킨 후 산소 분위기 하의 낮은 온도에서 탄소 불순물을 산화시켜 순도를 증가시킬 수도 있지만, 성장 단계에서 증착 조건을 잘 제어하면 결정질이 우수한 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 1998년 Ren 등은 낮은 온도에서 탄소 불순물이 거의 생성되지 않는 플라즈마 화학기상증착법(PECVD)⁶⁾을 이용하여 유리 기판 위에서 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 합성하였다. 본 연구에서는 순도가 높고 수직 성장한 탄소나노튜브를 전자 방출원으로 사용하기 위하여 PECVD 장비를 이용하여 탄소나노튜브 합성하였고 이를 이용하여 전계방출특성을 평가하였다. 특히 탄소나노튜브가 성장한 기판을 변화시켜 전계방출특성에 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법 및 결과

본 실험에서는 순도가 높고 수직 성장한 탄소나노튜브를 얻기 위하여 dc-PECVD 장비를 이용하였다. 기판은 탄소나노튜브의 전계방출에 대한 기판의 영향을 알아보기 위하여 p type Si (100) wafer와 STS304를 2.5x2.5 cm로 일정하게 제작하여 사용하였다. 탄소나노튜브의 촉매 금속은 E-beam evaporator를 사용하여 Fe를

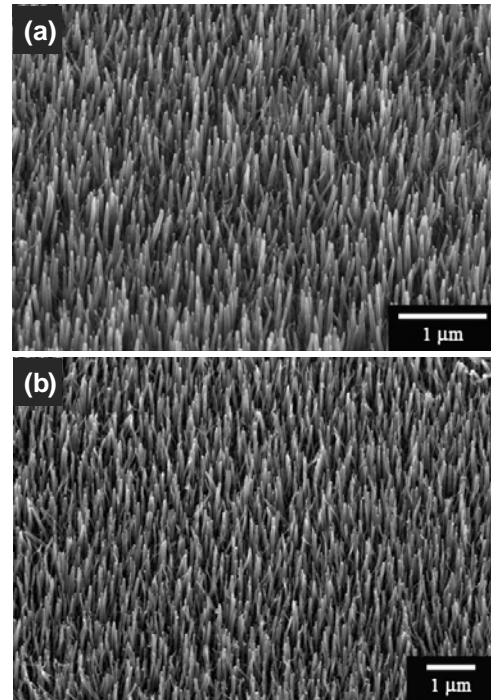


Fig. 1 The FE-SEM images of the synthesized aligned CNTs array before field emission measurement: (a) STS304 substrate (b) Si substrate (tilted angle:30°)

두 종류의 기판위에 각각 5 nm씩 증착하였다. 탄소나노튜브 성장을 위한 애칭가스와 반응가스로는 각각 암모니아(NH₃)와 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 이용하였다. 700℃로 가열된 5.2x10⁻⁵ Torr 이하의 고진공 분위기에서 180 sccm의 유량으로 NH₃를 5.5 Torr까지 채우고 플라즈마를 10 min동안 발생시켜 촉매금속을 입자화한 후, 60 sccm의 C₂H₂를 흘려 탄소나노튜브를 40 min간 합성하였다. 이렇게 합성된 탄소나노튜브는 FE-SEM으로 관찰하였다. Figure 1은 STS304 기판과 Si 기판 위에서 각각 성장한 탄소나노튜브이다. 합성된 탄소나노튜브는 그 길이가 ~800 nm로 서로 다른 두 기판 위에서 동일한 형상, 길이, 분포를 보여주었다.

탄소나노튜브의 전계방출 전류-전압(I-V) 곡선과 Fowler-Nordheim(F-N) 곡선으로부터 전계방출 특성을 측정하였다. 전계방출 측정을 위한 시편 장착의 개요도는 Figure 2(a)와 같다. 시편 장착 시 탄소나노튜브 cathode와 anode 전극의 균일한 간격 유지가 중요하며, 이를 위해 본 실험에 있어서 150 μm 두께의 유리 spacer를 이용하여 300 μm 간극을 유지하였다. 방출전류의 측정과 더불어 전계방출의 균일성을 확인하기 위해 anode로는 형광체(ZnS:Cu,Al)가 도포되어 있는 indium-tin-oxide(ITO) 유리를 사용하였으며, 측정 챔버내의 압력은 1x10⁻⁶ Torr이하로 유지하였다.

Figure 2(b)는 탄소나노튜브의 전계방출 이미지를 보여주고 있으며 본 실험에서는 전계방출의 균일성에 대한 연구가 진행되고 있다. 전계방출의 균일성에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 탄소나노튜브의 분포, 균일한 길이, 직경, 기판간의 접촉저항, 튜브 끝의 형상에 의한 영향이 있을 수 있다⁷⁾.

Figure 3은 탄소나노튜브의 전계방출의 특성을 조사하기 위해

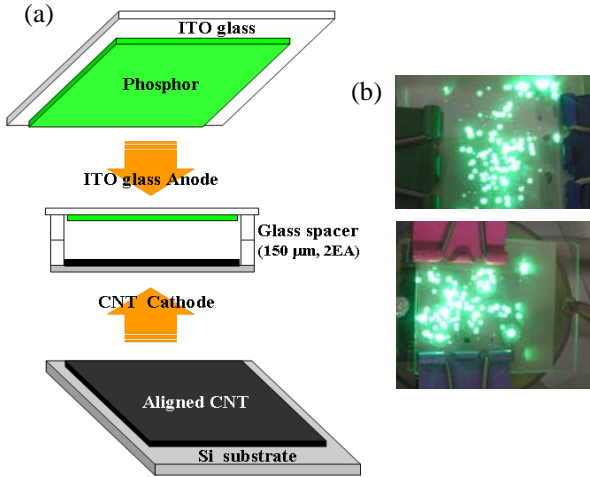


Fig. 2 (a) Schematic of loading a sample for Field Emission measurement in a diode structure and (b) field emission images of CNTs grown on Si and STS304 substrate

측정한 I-V 결과이며, 삽입된 그림은 F-N plot을 계산하여 그린 것이다.

전계방출에 관한 이론은 외부에서 작용하는 전계에 의해 에너지 장벽에 변형이 일어나고 이를 전자가 터널링 되면서 전류의 방출이 얻어지게 된다는 것으로 Fowler-Nordheim의 이론을 기초로 한 식(1)의 F-N 식으로 표현된다.

$$J = a \frac{E^2}{\Phi} \exp\left(-b \frac{\Phi^3}{E}\right) \quad (1)$$

여기서 J는 방출전류 밀도[A/cm²], a와 b는 상수, E는 인가전계 [V/cm], Φ는 일함수[eV]에 해당한다^{8,9)}. 이러한 F-N 식을 I-V 관계로 다시 표현하면 식(2)와 같이 표현될 수 있다. ln(I/V²)과 1/V 간의 관계는 직선으로 표현되며, 이를 통하여 전계 방출 전류임을 확인함과 동시에 유효 일함수나 방출 면적 등을 구할 수 있다.

$$I = MV^2 \exp\left(-\frac{N}{V}\right) \quad (2)$$

$$\log\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{N}{V} + const.$$

이와 같은 과정을 통하여 본 실험에서 얻은 탄소나노튜브에서 전류가 방출되는 turn-on field 값은 STS304와 Si에서 각각 ~3.97, 3.61 V/μm의 비슷한 값을 나타내었다. 그 값은 Table 1에서 정의

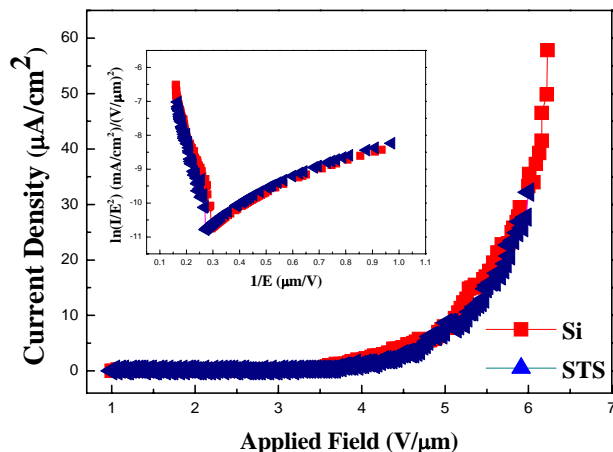


Fig. 3 Field emission current density vs. electric field for the aligned CNTs grown on Si and STS304 substrate. inset is the Fowler-Nordheim plots.

Table 1 Turn-on electric fields*

Emitter	turn-on E (V/μm)
STS304	3.97
Si	3.61

* Turn-on electric fields were the electric fields where the emission current density of 1 μm/cm² was measured

및 요약하였다. 이 결과는 탄소나노튜브의 전계방출 특성에 있어서 그 기관의 종류보다는 탄소나노튜브의 모양과 형상, 분포에 그 영향이 크다는 것으로 사료된다.

또한 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프의 곡선의 형태는 직선의 형태를 나타나게 되는데, 본 결과에서도 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 고전압에서 직선의 형태로 나타난 것을 확인 하였고, 이는 emitter로 의 응용 가능성을 보여준다.

3. 결론

본 실험에서는 dc-PECVD 장비를 이용하여 700°C에서 Fe 촉매 금속이 증착된 STS304 기관과 Si 기관 위에 ~800 nm의 동일한 형상과 길이로 수직성장한 탄소나노튜브를 합성하였다. 전계방출 특성 평가 결과 서로 다른 두 기관위의 turn-on field 값은 STS304와 Si기관이 각각 ~3.97, 3.61 V/μm로 거의 동일한 결과를 얻었다. 이는 emitter의 상태, 즉 탄소나노튜브의 모양과 형상, 분포가 동일할 경우 기관의 종류에는 큰 영향을 미치지 않는다고 사료된다. 또한 본 실험에서 Fowler-Nordheim의 전계 방출 이론과 같이 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프의 형태가 직선으로 나타나 emitter로의 응용 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, 354, 56-58, 1991
- Kim, M. S., Woo, W. J., Song, H. S., Lee, Y. S. and Lee, J. C., "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," J. Kor. Ceram. Soc., 37(4), 345-353, 2000.
- Yu, H. K., Choi, W. K., Ryu, H. and Lee, B., "Preparation of Carbon Nanomaterials by Thermal CVD and their Hydrogen Storage Properties," J. Kor. Ceram. Soc., 38(10), 867-870, 2001.
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S. and Heben, M. J., "Storage of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes," Nature, 386, 377-379, 1997.
- Kasap, S. O., "Principles of Electronic Materials and Devices, the 3rd Edition," McGraw-Hill Korea, 360-370, 2005.
- Zhang, Y., Gu, H. and Iijima, S., "Single-wall Carbon Nanotubes Synthesized by Laser Ablation in a Nitrogen Atmosphere," Appl. Phys. Lett., 73(26), 3827-3829, 2000.
- Zhong, D. Y., Zhang, G. Y., Liu, S., Sakurai, T. and Wang, E. G., "Universal field-emission model for carbon nanotubes on a metal tip," Appl. Phys. Lett., 80(3), 506-508, 2002.
- Zhu, W., Bower, C., Zhou, O., Kochanski, G. and Jin, S., "Large current density from carbon nanotube field emitters," Appl. Phys. Lett., 75(6), 873-875, 1999.
- Schetesser, R., Cllazo, R., Bower, C., Zhou, O. and Sitar, Z., "Energy distribution of field emitted electrons from carbon nanotubes," Diamond Relat. Mater., 9, 1201-1204, 2000.