

논문 15-4-13

플라즈마 화학 기상 증착법에서 DC bias가 인가된 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성

The Vertical Growth of CNTs by DC Bias-Assisted PECVD and Their Field Emission Properties.

정성희*, 김광식*, 장건익*, 류호진**

(Seong-Hoe Jeong*, Kwang-Sik Kim*, Gun-Eik Jang*, and Ho Jin Ryu**)

Abstract

The vertically well-aligned carbon nanotubes(CNTs) were successfully grown on Ni coated silicon wafer substrate by DC bias-assisted PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). As a catalyst, Ni thin film of thickness ranging from 15~30nm was prepared by electron beam evaporator method. In order to find the optimum growth condition, the type of gas mixture such as C₂H₂-NH₃ was systematically investigated by adjusting the gas mixing ratio at 570°C under 0.4Torr. The diameter of the grown CNTs was 40~200nm and the diameter of the CNTs increased with increasing the Ni particles size. TEM images clearly showed carbon nanotubes to be multiwalled. The measured turn-on field was 3.9V/ μ m and an emission current of 1.4 \times 10⁴A/cm² was 7V/ μ m. The CNTs grown by bias-assisted PECVD was able to demonstrate high quality in terms of vertical alignment, crystallization of graphite and the processing technique at low temperature of 570°C and this can be applied for the emitter tip of FEDs.

Key Words : Carbon nanotube, PECVD, Catalyst, FEDs

1. 서론

1991년 일본 NEC의 Iijima 박사에 의해 탄소나노튜브(Carbon nanotubes : CNTs)가 최초로 발견되었고, 탄소나노튜브의 독특한 구조와 전기적, 기계적 성질로 인해 FED의 전계방출 소자, 반도체 디바이스, electrochemical capacitor, 수소 저장 그리고 화학센서등 다양한 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3,10,14,15].

탄소나노튜브를 합성하는 대표적인 방법에는 Arc-discharge, Laser vaporization, Chemical Vapor Deposition(CVD) 등이 있으며, 특히 대량 생산이 가능하고 생산비도 저렴한 CVD 공정들이 이용되고 있다[4-5]. 대표적인 탄소나노튜브 합성에 사용되는 CVD공정은 Thermal CVD, PECVD, ICPCVD등 다양한 CVD 방법이 제시되고 있다 [3,6-8].

최근 탄소나노튜브의 성장에 있어 촉매(Ni, Fe, Co 등)를 제어함으로 탄소나노튜브 성장에 있어 최적의 촉매 제어연구가 진행되고 있으며[7,9] 탄소나노튜브의 성장기구는 탄소질 가스의 열 분해 시 천이금속 촉매 위에서 성장되고 촉매 입자의 크기와 직경에 따라 성장된 탄소나노튜브의 구조에 영향이 있다고 알려져 있다[6,9].

* : 충북대학교 재료공학과
(청주시 흥덕구 개신동 산 48번지,
Fax: 043 274-8925
E-mail : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

** 한국 화학연구원 화학소재연구부
2001년 11월 19일 접수, 2001년 12월 18일 1차 심사완료,
2002년 1월 24일 최종 심사완료

본 연구에서는 DC bias가 인가된 PECVD로 탄소나노튜브를 합성하였으며 인가된 DC bias와 RF power에 따라 탄소나노튜브의 수직배향성을 연구하였다. 또한 합성된 탄소나노튜브를 FED용 emitter로의 적용 가능성 판단을 위해 전계 방출 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100)기판에 촉매로 Ni을 전자빔 evaporator를 이용하여 15~30nm의 두께로 증착하였다. 기판 제작시의 진공도는 10^{-6} Torr, 기판 온도는 100°C이며, 증착률은 0.2~0.3Å/sec 조건이었다. 이후 준비된 기판 위에 PECVD를 이용하여

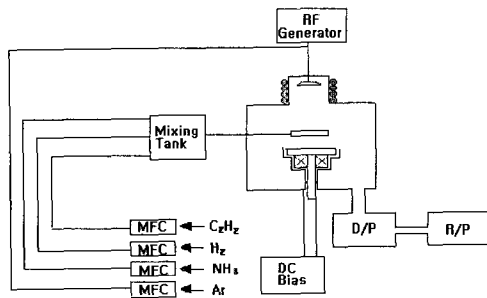


그림 1. PECVD 장비의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of PECVD.

표 1. 합성 실험 조건.

Table 1. Typical deposition conditions.

parameter	condition
Ni thin film thickness	15, 20, 25, 30 nm
RF power	200 W
DC bias power	20 W
mixing(C ₂ H ₂ : NH ₃) ratio	100 : 200
working pressure	0.4 Torr
temperature	570 °C

570°C에서 탄소나노튜브를 성장 시켰다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 PECVD의 개략적 도식표이다.

본 연구에서 탄소나노튜브 증착 조건은 온도 570°C, 가스를 C₂H₂와 NH₃를 사용하였으며 가스 유량은 C₂H₂ 100sccm과 NH₃ 200sccm였다. 가스 유량은 mass flow controller에 의해 조절하였으며 공정압력은 0.4Torr였다. 탄소나노튜브 성장 시 RF power는 200W로 하였으며, DC bias는 20W(700V, 0.03A)를 인가하였다. 탄소나노튜브가 인가 RF power와 DC bias에 따른 영향을 조사하기 위하여 RF power를 인가 할 때와 RF power와 DC bias를 함께 인가한 경우를 각각 실험하였다. 표 1은 증착 조건을 나타낸 도표이다.

Ni 기판의 표면 상태를 확인하고 탄소나노튜브 성장을 확인하기 위해 FE-SEM(LEO 1530FE)을 이용하였으며, TEM(JEOL JEM2000EX)을 통해 탄소나노튜브의 성장된 구조와 형태를 확인 할 수 있었다. 그리고 FT-Raman spectroscopy (BRUKER FRA106S)로 탄소 나노튜브의 결정성으로 흑연화도와 불순물 함유 정도를 확인하였다.

그림 2는 전계방출 특성을 조사하기 위한 측정판의 모식도를 나타내었다. 시료 기판은 diode 형태로 제작하였으며, cathode와 anode 사이의 간격을 spacer는 200µm로 유지하였다. 전계 방출 전류의 측정은 cathode에 전압을 인가하고 anode에서 전류를 측정하는 방식을 사용하였다. Voltage source로는 high voltage용 Keithley 248을 사용하였으며 Keithley electrometer 2000으로 전류를 측정하였다. Voltage는 200V에서 1500V까지 변화시켰고 측정시 원하지 않는 arcing 발생을 억제하기 위하여 매 5V 마다 2초의 간격을 두고 측정하였다.

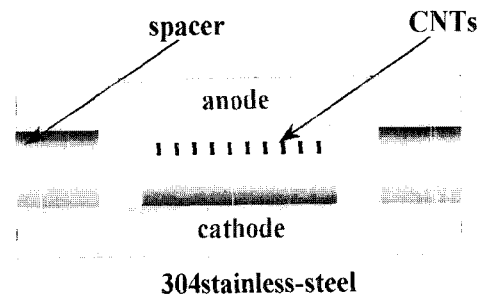


그림 2. 전계 방출 측정 개략도.
Fig. 2. Schematic diagram of emission measurement.

3. 결과 및 고찰

E beam evaporator로 증착된 Ni 기판의 표면 상태를 FE SEM으로 확인하였다. 그림 3은 15nm와 30nm의 기판 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

SEM 결과에서 볼 수 있듯이 15nm와 30nm로 Ni층의 두께가 증가 할 수록 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. Ni 층 두께에 따른 Ni 입자의 크기는 15nm의 경우 약 80nm이고, 30nm의 경우 150~200nm 정도로 확인되었다.

증착된 기판으로 RF power 200W에서 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림에서 그림 4(a)는 15nm, (b)는 20nm, (c)는 25nm 그리고 (d)는 30nm 두께의 Ni 촉매 위에 합성된 탄소나노튜브이다. 그림 4(a)는 직경이 70~100nm

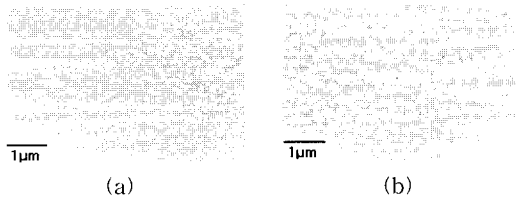


그림 3. Ni 층 표면 SEM 사진 : (a) 15nm, (b)30nm.
Fig. 3. SEM images of Ni layer : (a) 15nm and (b) 30nm.

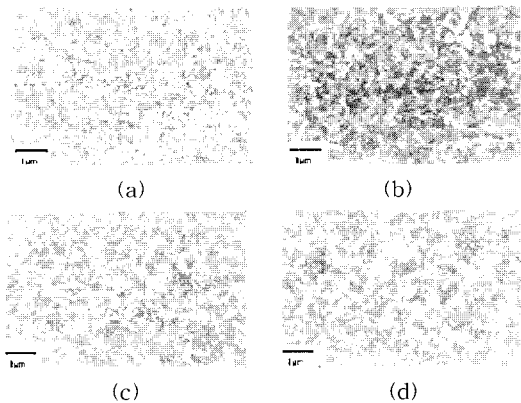


그림 4. Ni 층 두께에 따른 탄소나노튜브의 SEM 사진 (a)15nm, (b)20nm, (c)25nm, (d)30nm.
Fig. 4. SEM images of carbon nanotubes depending on Ni layer thickness (a) 15nm, (b) 20nm, (c) 25nm and (d) 30nm.

정도의 탄소나노튜브로 확인되었으며, (b)는 100~120nm, (c)는 120~150nm, 그리고 (d)는 150~200nm로 관찰되었다. Ni 촉매층의 두께가 증가함에 따라 촉매의 입자 크기의 증가로 인한 탄소나노튜브 직경이 동시에 증가하였으며 Ni 촉매 입자 크기와 유사한 탄소나노튜브의 직경을 확인할 수 있었다. 하지만 RF power로 인가된 플라즈마 조건에서 합성된 탄소나노튜브는 수직 성장이 이루어지지 않고 꼬여있는 형태로 관찰되었다.

다음은 DC bias의 영향을 알아보기 위해 RF plasma와 DC bias를 동시에 인가해주었을 때의 실험 결과를 그림 5에 나타내었다.

그림 5(a)의 경우 Ni 박막의 두께 15nm에서 합성된 시편으로 직경 40~80nm, 길이 2µm 정도의 탄소나노튜브가 합성되었고, 그림 5(b)의 경우 20nm의 Ni 촉매층 위에 증착된 탄소나노튜브로 직경은 60~100nm정도로 (a) 시편보다 증가되었다. 그림 5(c)의 경우는 30nm의 Ni 기판 위에 합성된 탄소나노튜브이며 직경이 100~150nm 정도로 (a)와 (b)에 비해 성장된 탄소나노튜브의 직경이 확연하게 증가되었음을 알 수 있었다. 그리고 RF power만 인가하였을 때 보다 RF power와 DC-bias를 동시에 인가하였을 때의 플라즈마 조건에서 탄소나노튜브가 수직으로 성장한 것을 알 수 있었다. 그림 5(d)는 (b)시편을 고배율로 본 SEM사진이다. 이 결과로 성장된 탄소나노튜브 끝

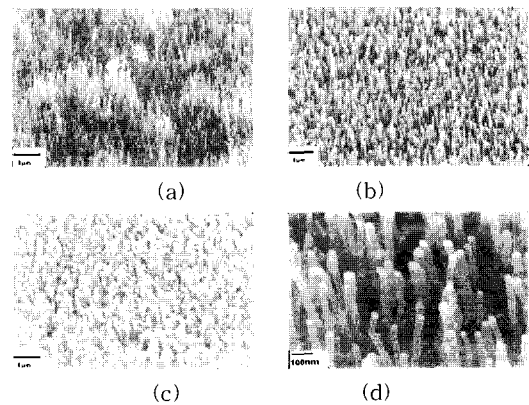


그림 5. Ni 층 두께에 따른 탄소나노튜브의 SEM 사진 : (a) 15nm, (b) 20nm, (c) 30nm, (d) 20nm 두께위에 증착된 CNTs의 확대사진.
Fig. 5. SEM images of carbon nanotubes depending on Ni layer thickness : (a) 15nm, (b) 20nm, (c) 30nm and (d) Magnified images of (b).

부분에 금속 촉매로 확인되는 Ni 촉매가 관찰됨을 알 수 있었다[13].

그림 6은 본 실험에서 합성된 탄소나노튜브의 구조를 분석하기 위한 TEM사진이다.

그림 6의 (a)와 (b)는 RF power 200W 만으로 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여준다. (a)의 결과 이 실험에서 합성된 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중벽 탄소나노튜브였으며, 탄소 나노튜브 끝에 Ni Tip이 관찰되었다. 탄소나노튜브의 직경은 SEM 결과와 유사하게 150nm정도의 직경을 갖고 있었으며, 내부에 직경 50nm정도의 속이 빈 공간이 관찰되었다. 그리고 합성된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브였다. 일반적으로 기판 위에서 CVD방법으로 성장되는 탄소나노튜브는 두

가지 형태의 성장 기구를 가지고 있다. 하나는 Tip-growth mechanism으로 Ni 촉매가 성장된 탄소나노튜브의 끝 부분에 존재한다는 것이고, 또 다른 하나는 Base-growth mechanism으로 Ni 촉매가 하부에 존재하는 성장된 탄소나노튜브의 끝이 열려 있는 것으로 보고되고있다[12]. 이에 따라 본 연구에서 성장된 탄소나노튜브는 성장된 형태로 Ni-Tip이 끝 부분에 존재하고 있는 것으로 확인이 되어 Tip-growth mechanism을 따르고 있는 것으로 고려되어진다. 그림 6(c)는 RF power와 DC bias를 함께 인가시켜 합성시킨 시편의 HR-TEM 분석 결과이다. 그림 6(c)의 시편의 경우 탄소 나노튜브가 수직으로 성장된 형태를 보여주고 있으며, 직경은 40nm이고 길이는 2 μ m 정도로 확인되었다. 그림 6(d)도 역시 탄소나노튜브 내부에 직경 10nm 정도의 빈공간이 존재하였다. 그림 6(d)의 경우도 속이 빈 나노튜브를 확인 할 수 있었으며 수직으로 성장한 형상을 관찰 할 수 있었다.

본 실험에서 합성된 탄소나노튜브의 결합 특성과 불순물 함유 정도를 분석하기 위해 RF power 만 인가한 시편과 RF power와 DC-bias를 동시에 인가한 탄소나노튜브의 FT-Raman spectroscopy (Ar laser $\lambda=488\text{nm}$)분석을 실시하였으며 결과를 그림 7에 나타내었다.

본 결과에서는 두 시편의 결과 모두 1590cm^{-1} (G-band)의 탄소나노튜브에 해당하는 피크와 1300cm^{-1} (D-band) 부근의 탄소질 불순물에 해당하

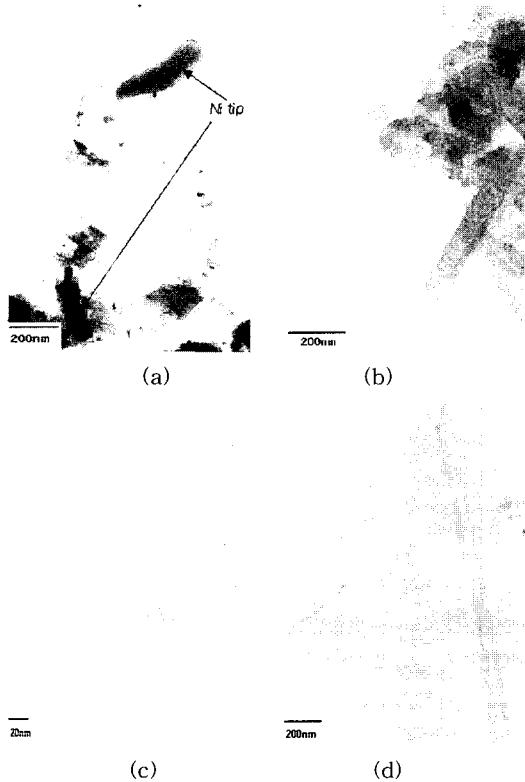


그림 6. 합성 방법에 따른 탄소나노튜브의 TEM 사진 : (a)와 (b) : RF power 200W (c)와 (d) RF power 200W와 DC bias 20W.

Fig. 6. TEM images of carbon nanotubes by different processes : (a) and (b) : 200W of RF power (c) and (d) : 200W of RF power and 20W of DC biased power.

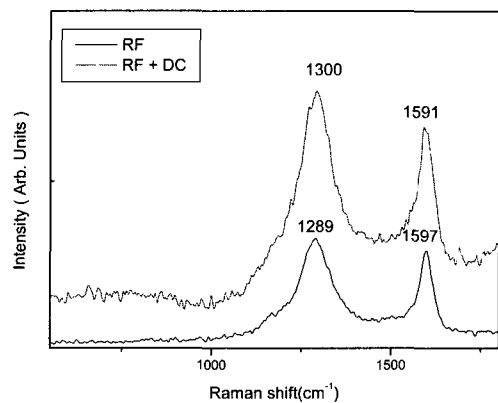


그림 7. 탄소 나노튜브의 라만 스펙트라.

Fig. 7. Raman spectra of carbon nanotube (Ar laser $\lambda=488\text{nm}$).

는 구조적 결함이 있는 피크가 관찰되었다. 두 시편 모두에서 결정성이 좋은 탄소나노튜브에 해당하는 G-band 피크보다 구조적 결함에 해당하는 D-band 피크가 강하게 나타나서 탄소나노튜브에 결함이 많이 존재함을 알 수 있었다. 그리고 RF power만으로 합성된 시편과 RF power와 DC bias를 동시에 인가하였을 때의 시편을 비교시 RF power와 DC bias를 동시에 인가한 시편이 G-band peak의 강도가 높게 나타났으므로 좀더 탄소나노튜브 결정성이 우수한 것으로 판단되었다.

합성된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 알아보기 위해 I-V 측정을 실시하였고 그 결과를 그림 8에 나타내었다.

그림 4의 RF power만을 인가하여 합성된 탄소나노튜브의 경우 전계 방출 특성 측정시 탄소나노튜브가 꼬여있는 형상에 의해 측정시 아크가 발생하여 전계 방출 특성의 측정이 어려웠다. 그림 5의 (c) 시편의 I-V 측정 결과 Turn-on field가 3.9 V/ μm 였으며 7V/ μm 에서 $1.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 의 임계 전류 밀도를 가졌다. Fowler-Nordheim의 전계 방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프의 곡선의 형태는 직선의 형태를 나타내게 되는데 본 결과에서는 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성은 직선의 형태로 나타난 것을 확인할 수 있었다.

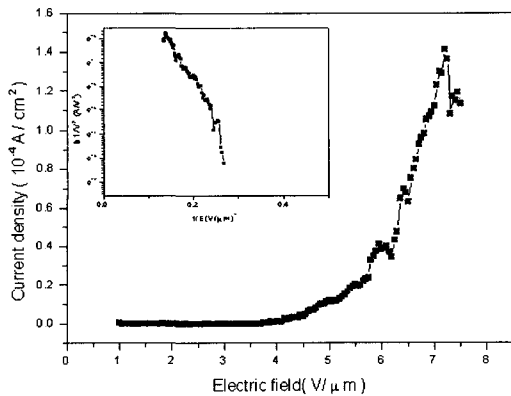


그림 8. 전계 방출 특성.
Fig. 8. Field emission property.

4. 결론

본 실험에서는 570°C의 저온에서 직경 40~

200nm, 길이 2~3 μm 의 탄소 나노튜브를 합성하였다. RF power 200W만으로 성장시킨 탄소나노튜브는 방향성 없이 성장하였으며 반면 RF power 200W와 DC-bias 20W를 함께 인가 시 탄소 나노튜브가 수직 성장이 이루어졌다. Ni 촉매층의 두께 증가에 따라 Ni 입자의 크기가 증가하였고, 이에 따라 합성된 탄소나노튜브의 직경이 증가했다. TEM 분석 결과 합성된 탄소 나노튜브는 속이 빈 다중벽 탄소나노튜브였고, 탄소나노튜브 끝부분에 Ni tip이 관찰되어 본 공정에서는 탄소나노튜브의 성장 mechanism은 Tip growth mechanism을 따랐다는 것을 확인 할 수 있었다. FT-Raman 결과 RF power만 인가한 경우보다 RF power와 DC bias를 동시에 인가한 것이 흑연화도 peak가 높게 나타났으며 탄소나노튜브에 결함이 존재 함을 알 수 있었다. F-E 특성 평가 결과 200W에서 합성된 시편은 turn-on field가 3.9V/ μm 였고 Fowler-Nordheim plot는 전계방출에 용이한 형태의 직선의 기울기를 가져 FED용 emitter로 응용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술 진흥 재단의 '99 선도 연구' 과제(99-E00523)의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] Sishen Xie, Wenzhi Li, Zhengwei Pan, Baohe Chang, and Lianfeng Sun, "Mechanical and physical properties on carbon nanotube", Journal of Physical and Chemistry of Solids, Vol. 61, p. 1153, 2000.
- [3] Suk Jae Chung, Sung Hoon Lim, Choong Hun Lee, and Jin Jang, "Novel plasma chemical vapor deposition method of carbon nanotubes at low temperature for field emission display application", Diamona and Related Materials, Vol. 10, p. 248, 2001.
- [4] H. Tatikawa, M. Yatsuki, T. Sakakibara, and S. Itoh, "Carbon nanotubes in cathodic vacuum arc discharge", Journal of Physics

- D-Applied Physics Vol. 33, No. 7, p. 826, 2000.
- [5] AA. Puzos, DB. Geohegan, X. Fan, and S.J. Penn Ycook, "In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 2, p 182, 2000.
- [6] M. Jung, K. Y. Eun, J. K. Lee, Y. J. Baik, K. R. Lee, and J. W. Park, "Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, Vol. 10, p. 1235, 2001.
- [7] 정성희, 장건익, "플라즈마 화학 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 촉매 성장에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 751, 2001.
- [8] 김광식, 류호진, 장건익, "유도 결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [9] M. Zhang, M. Yudasaka, and S. Iijima, "Single-wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target", Chemical Physics Lett., No. 336, p. 196, 2001.
- [10] 최원봉, 이내성, 김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 44, 2000.
- [11] G. G. Tibbetts, G. P. Meister, and C. H. Olk, "Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers", Carbon, Vol. 39 p. 2291, 2001.
- [12] C. J. Lee and J. Park, "Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition", Carbon, Vol. 39, p. 1891, 2001.
- [13] C. J. Lee, J. Park, S. Y. Kang, and J. H. Lee, "Growth of well-aligned carbon nanotubes on a large area of Co-Ni co-deposited silicon oxide substrate by thermal chemical deposition", Chemical Physics Lett., No. 323, p. 554, 2000.
- [14] B. Zhang, J. Liang, C. L. Xu, B. Q. Wei, D. B. Ruan, and D. H. Wu, "Electric double-layer capacitors using carbon nanotubes electrodes and organic electrolyte", Materials Lett., Vol. 51, p. 539, 2001.
- [15] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, and M. F. Charlier, "Metal-semiconductor transition under uniaxial stress for single- and double-walled carbon nanotubes", Journal of Phys. and Chem. of Solids, Vol. 62, p. 439, 2001.