

CVD법으로 제조한 탄소 나노튜브의 전계 전자 방출 특성

이 임 렬[†]

단국대학교, 신소재공학

Properties of Field Emission Electrons for CVD-grown Carbon Nanotubes

Rhim Youl Lee[†]

Department of New Materials Engineering, Dankook University, Cheonan, 330-714

(2003년 6월 11일 받음, 2003년 7월 8일 최종수정본 받음)

Abstract The microstructure and field emission properties of carbon nanotubes(CNT) grown by Ni-catalytic chemical vapor deposition(CVD) were investigated. CVD-grown CNT had a high density of curved shape with randomly oriented. It was found that an increase in electric field caused an increase in field emission current and field emission sites of CNT. The maximum field emission current density was measured to be 3.6 mA/cm^2 at $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, while the brightness of 56 cd/cm^2 was observed for the CNT-grown area of 0.8 cm^2 from a phosphor screen. Field emission current at constant electric field gradually decreased initially and then stabilized with time.

Key words carbon nanotube, field emission, current density, field enhancement factor, brightness, stability.

1. 서 론

탄소 나노튜브는 물리 화학적 특성이 우수하여 향후 평판 디스플레이, 수소 저장 및 나노 반도체 등에 활용할 수 있을 것으로 기대되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 특히 탄소 나노튜브는 반경과 길이비인 aspect 비가 크기 때문에 전계 방출 특성이 우수하며, 또한 화학적 안정성 및 기계적 특성이 양호하여 전계전자 방출원으로서의 활용이 기대되고 있다.²⁾ 탄소 나노튜브는 촉매 금속을 이용하여 CVD, PECVD, arc 방전 및 laser 증착등의 방법으로 단일벽 탄소 나노튜브 및 다중벽 탄소 나노튜브를 형성하고 있으며, 또한 다양한 형태나 배열 방향으로 성장된 탄소 나노 튜브의 구조 특성에 대하여도 많은 연구 보고가 이루어지고 있다.^{3,4)} 한편, 전계 전자 방출 기구는 탄소 나노튜브의 끝 부분에서 발생하는 tip emission⁵⁾과, 탄소 나노튜브 측면의 body emission 모델이⁶⁾ 제안되고 있으나 탄소 나노튜브의 응용성 제고를 위하여는 이에 대한 추가의 연구가 요구되고 있다. 또한 탄소 나노튜브를 전계 방출 디스플레이(FED)나 광원(light source)으로 활용하기 위하여는 전계 방출 특성 이외에도 전자 방출원의 신뢰성 및 휘도 특성등에 관한 연구가 필요시 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Ni 촉매 금속을 이용한 열화학 기상 증착법(CVD)법으로 제조한 탄소 나노튜브의 전계 전자 방출 특성, 휘도 및 안정성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

탄소 나노튜브의 성장을 위한 기판으로는 Si (111)을 이용하였다. Si 기판을 초음파 세척한 후 온도 220°C 에서 D. C. magneton sputter로 300 \AA 이상의 TiN층을 형성하여 음극 전도성을 유지하였으며, 또한 탄소 나노튜브 성장시 Si과 촉매 금속간의 상호 반응을 억제하였다. 탄소 나노튜브 성장을 위한 촉매로는 Ni 금속을 사용하였으며, magneton sputter로 $30 \sim 300 \text{ \AA}$ 의 두께로 TiN 층위에 증착하였으며, 증착된 Ni 코팅층의 두께는 α -step을 사용하여 최종 두께를 확인하였다. 그 후 Ni 증착된 기판을 석영관의 수소분위기 하에서 800°C 까지 가열한 후 NH_3 기체(20 sccm/min)로 1~5분 간 사전 처리하여 촉매 금속을 미세화 하였다. 탄소 나노튜브의 성장은 5 N 이상의 고순도 C_2H_2 (2.5 sccm/min)와 NH_3 (20 sccm/min)의 혼합기체의 열분해 반응에 의한 화학기상 증착법으로 800°C 의 온도에서 10~20분 동안 수행하였으며, 합성이 끝난 후 수소분위기 하에서 냉각하였다. 성장시킨 탄소 나노튜브는 전계 방출 주사현미경 (Field Emission SEM, Hitach S-4700) 및 Raman Spectroscopy (Bruker, RFS 100/S, Na^{3+} : YAG laser)로 탄소 나노튜브의 모양과 미세 구조를 분석하였다.

탄소 나노튜브의 전계전자 방출특성 분석을 위하여는 탄소 나노튜브가 성장된 Si/TiN 기판(음극)과 ITO가 증착된 유리기판(양극) 사이를 alumina spacer ($1 \text{ mm w} \times 10 \text{ mm l}$)를 사용하여 $340 \mu\text{m}$ 의 간격으로 유지하였다. 전압-전류 측정은 상기 시편을 turbo molecular pump로 $2.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 의 진공도로 유지한 후 고전압 공급원

[†]E-Mail : rhimlee@dankook.ac.kr

(Keithley, 248)을 사용하여 측정하였다. 또한 인가 전압에 따른 탄소 나노튜브의 전자 방출원에 대한 영상 관찰과 방출된 전자가 형광체를 여기시켜 얻은 가시광의 발광 휘도 측정을 위하여는 digital camera와 휘도계 (Minolta, LS-100)을 각각 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Sputter 코팅된 Ni 증착층은 열처리에 의하여 미세화되었다. Fig. 1(a)는 150 Å 두께로 증착된 Ni 박막을 H₂+NH₃ 기체 분위기의 800°C에서 5분 간 열처리 한 시편의 SEM 사진으로, 열처리에 의하여 탄소 나노튜브 형성에 요구되고 있는 미세한 촉매 입자들이 형성되고 있

음을 알 수 있다. 입자들의 크기는 10~40 nm 크기로 매우 미세하고, 분포가 균일하며 또한 입자 밀도가 9×10¹⁴/m²로 상당히 커서 고밀도의 탄소 나노튜브가 형성될 수 있는 핵 형성 자리수를 제공할 것으로 보인다. Fig. 1(b)는 800°C에서 17분 간 C₂H₂와 NH₃의 혼합기체의 열분해 반응으로 생성된 탄소 나노튜브의 사진으로 화학 기상 증착법으로 고밀도의 탄소 나노튜브가 형성되고 있음을 보여주고 있다. 측면에서 관찰한 탄소 나노튜브의 형태는 수직으로 성장되는 것처럼 보이나 상면에서 관찰한 탄소 나노튜브의 배향은 수평으로 서로 엉겨 있으며 무질서하게 배열된 모습을 보여주고 있다. Fig. 1(c)는 고배율 하에서 관찰한 SEM 사진으로 직경이 40~100 nm의 탄소 나노튜브가 성장되었음을 보여주고 있으며, 탄소 나노튜브 외부 표면에는 미세한 탄소 분말들이 덮혀 있음을 보여주고 있다.

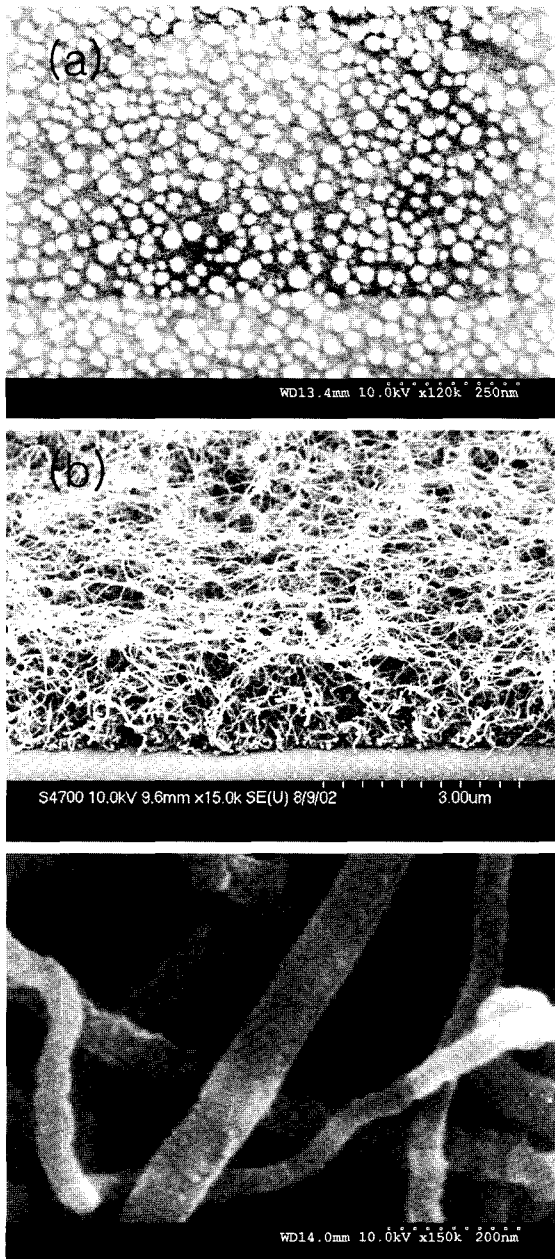


Fig. 1. SEM photographs of Ni particles with heat treatment(a) and CVD-grown CNTs at low (b) and high magnification (c).

Fig. 2는 상기에서 언급한 탄소 나노튜브에 대한 Raman spectrum 분석 결과이다. 1600 cm⁻¹(G-line) 및 1300 cm⁻¹(D-line) 부근에서 강한 피크를 하고있는 탄소 나노튜브의 특성을 보이고 있다. 1300 cm⁻¹ 부근에서 보이는 D-line 피크는 비정질 탄소나 결합들에 의한 것으로 보고 되어 있으며 또한 스펙트럼에서 D-line의 피크 크기가 G-line 보다 큰 것을 보여주고 있는바, 성장된 탄소 나노튜브의 결정성은 비교적 좋지 않음을 알 수 있다.⁵⁾ 이는 SEM으로 관찰한 탄소 나노튜브가 미세한 탄소나노분말들로 덮혀 있으며 탄소 나노튜브의 형태가 5각형(pentagon) 및 7각형(hetagon) 등의 결합 도입으로⁷⁾ 직선의 탄소 나노튜브가 아닌 구불구불하게 서로 엉겨진 모습을 하고 있는 것과 동일한 결과이다.

Fig. 3은 CVD법으로 제조한 탄소 나노튜브가 성장된 기판에 인가 전압에 따른 전류변화 특성이다. 600 V 이상의 인가 전압에서는 탄소 나노튜브의 전계 전자방출로 인하여 급격히 전류 값이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그림에는 첫 번째 실험(run #1)과 첫 번째 실험이 끝난 후 재 측정한 두 번째 실험(run #2)의 측정치를 상호 비교하여 또한 표시하였다. run #1과 run #2 모두

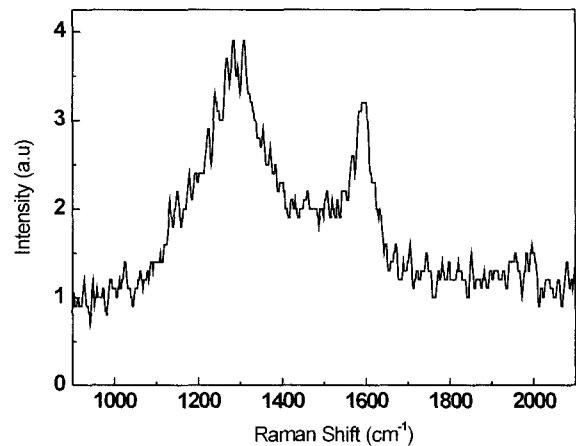


Fig. 2. Raman spectroscopy for CNTs.

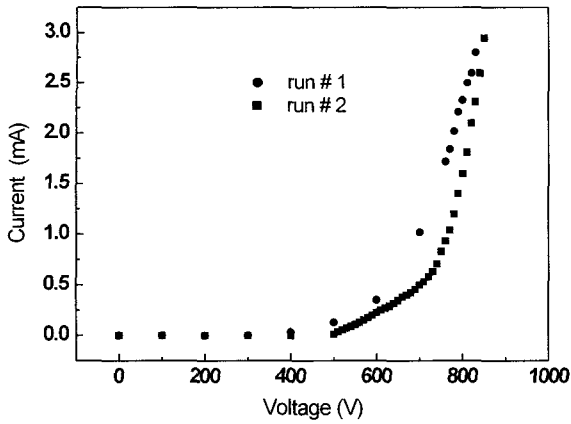


Fig. 3. The change of field emission current for two measurements with applied voltage. (first measurement : run #1, second measurement : run #2).

유사한 전압-전류 특성을 보이고 있으나, run #2에서는 run #1에 비하여 전류 특성이 약간 저하된 것을 알 수 있다. 이는 초기 실험(run #1)의 최대전류에서 탄소 나노튜브의 일부가 손상을 받아 재 측정할 시(run #2) 전류 값이 감소되는 것으로 해석되며, 이와 같은 결과는 최근에 보고된 연구결과와 동일하다.⁸⁾

Fig. 4는 인가 전압에 따른 탄소 나노튜브에서 방출되는 전계전자 방출현상을 디지털 카메라로 촬영한 사진이다. 전계전자 방출에 따른 탄소 나노튜브 emitter 부분의 image가 황백색으로 관찰되고 있으며, 이러한 황백색의 점(spot)으로 관찰되는 전자 방출원의 밀도와 밝기는 인가 전압에 따라 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한 전자 방출원의 위치는 균일하지 않고 불균일하게 분포함을 보여주고 있는 바 이는 최적의 상태로 놓여진 특정 탄소 나노튜브로부터 우선적으로 전계 전자 방출특성을 보여주기 때문이다. Fig. 4(b)는 830 V에서 관찰된 사진으로 정확한 전자 방출원의 갯수를 파악하기는 곤란하지만 탄소 나노튜브가 성장된 기판의 대부분에서 전자 방출이 발생하고 있음을 보여주고 있다.

전계 전자 방출 특성은 전장의 크기와 전류밀도로 보다 명확히 기술되고 있다. 전장의 크기(E)는 인가전압(V)을 극간 간격으로 나눈 수치로 본 연구에서는 340 μm의 spacer를 사용하여 양극-음극간의 간격을 유지하였다. 한편 전류밀도(J)는 전류 값을 탄소 나노튜브가 성장된 면적으로 나눈 것으로 본 시편에서는 0.8 cm² 면적을 사용하였다. 이러한 조건을 이용하여 I-V 특성인 Fig. 4의 run #2 데이터를 J-E 특성으로 변환하였으며 이를 Fig. 5에 표시하였다. 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류밀도는 1.5 V/μm 이상에서 급격히 증가하였으며 2.5 V/μm의 전장에서 최대 전류밀도는 3.6 mA/cm² 이었다. 탄소 나노튜브로부터 얻을 수 있는 최대 전류밀도 값은 탄소 나노튜브의 종류, 배향 및 제조방법에 따라 다양한 결과가 보고 되어있다. 본 연구에서 얻은 최대 전류밀도 값 3.6 mA/cm²은 Wang 등이 보고한⁸⁾ 0.05 mA/cm² 값에 비

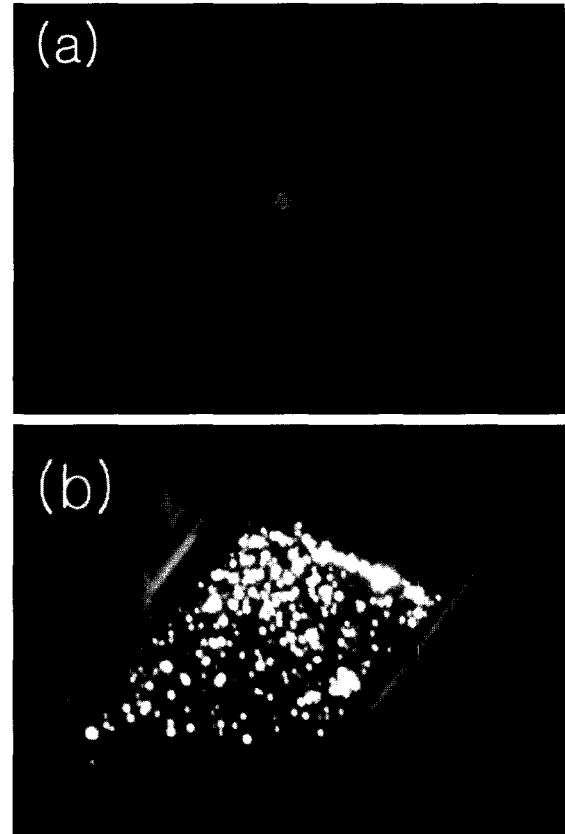


Fig. 4. Field emission images of CNT emitters observed at applied voltage of 300 V (a) and 830 V (b).

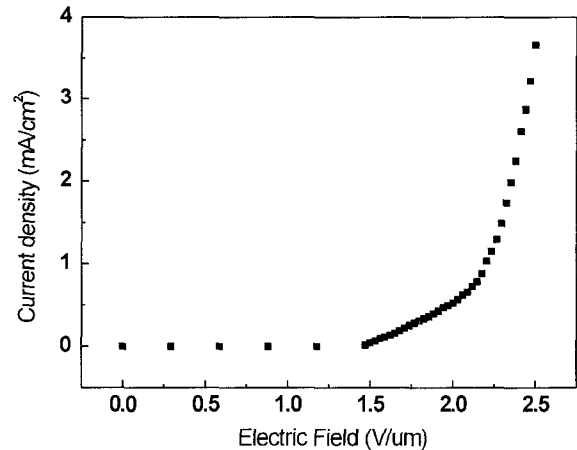


Fig. 5. Field emission current density as a function of applied electric field.

하여는 현저히 증가하였지만 Bonard등이⁹⁾ 보고한 10 mA/cm²에 비하여는 작았다.

전장크기(E)에 따른 전계방출 전류밀도(J)는 다음의 Fowler-Nordheim 식으로 표현된다.¹⁰⁾

$$J \propto E_{local}^2 \exp \left[-\frac{6.83 \times 10^9 \Phi^{3/2}}{E_{local}} \right] \quad (1)$$

여기서 국부 전장의 크기 E_{local} 는 전계 증배계수(field enhancement factor, β)와 거시적인 외부 전장의 크기(E)와의 관계식인 $E_{local} = \beta E$ 으로 주어지며, Φ 는 일함수(work function)이다. 상기 (1)식을 정리하여 $\ln(J/E_{local}^2)$ 과 $1/E_{local}$ 에 대하여 Fowler-Nordheim(F-N) plot을 한 결과가 Fig. 6이다. 보는바와 같이 F-N plot은 직선의 거동을 보여주고 있는바 탄소 나노튜브로부터 전자방출 특성은 통상적인 전계전자 방출 기구에 의함을 알 수 있다. 탄소 나노튜브의 일함수를 흑연의 일함수 값인¹¹⁾ 5eV을 사용하여 Fig. 6의 기울기로부터 구한 탄소 나노튜브의 전계 증배계수 β 는 고전계 및 저전계 부분에서 각각 2700과 4800임을 알 수 있었다. 고전계 및 저전계 부분에서 F-N 거동의 상이함은 공간전하(space-charge) 효과¹²⁾ 때문인 것으로 해석되고 있다. 또한 고전계 부분에서는 전자 방출원인 탄소 나노튜브의 일부 부위가 손상되어 상대적으로 낮은 전계 증배계수를 갖고 있는 것으로 사료되나 현재 이에 대하여는 불분명한 상태이다. 탄소 나노튜브의 전계 증배계수는 탄소 나노튜브의 종류, 배향 방향 및 제조 방법등의 시편 조건에 따라 1000~10000의 다양한 값이⁵⁾ 보고되고 있는 점을 고려할 시 본 연구에서 얻은 2700~4800의 값은 이와 유사한 결과이다. 한편, 통상의 탄소 나노튜브에서 반경과 길이의 aspect 비가 300~700인 점과 비교하여, 2700~4800의 비교적 큰 전계 증배계수를 보이고 있는 것은 Fig. 2와 Fig. 3에서 언급한 바와 같이 탄소 나노튜브의 휘어진 부분, 즉 결합 부위에서 body emission에 의한 전계전자 방출이 이루어진 때문으로 해석된다.⁶⁾

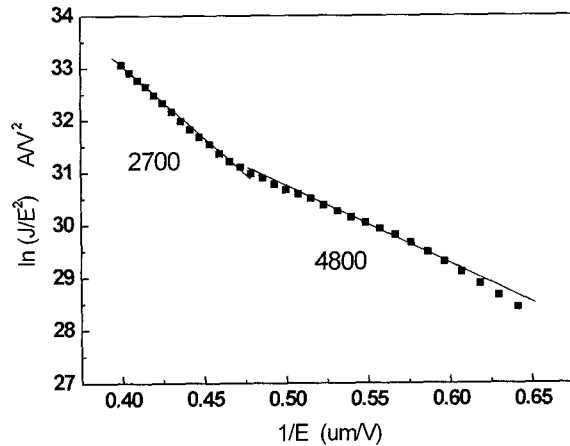


Fig. 6. Fowler-Nordheim plot of the data shown in Fig. 5.

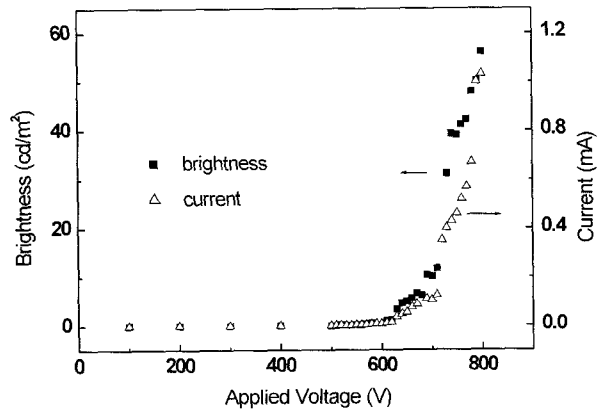


Fig. 7. Brightness of phosphor with applied voltage. The current data shown in Fig. 3 is included for comparison.

Fig. 7은 탄소 나노튜브가 성장된 기판(면적: 0.8 cm²)으로부터 방출되는 전자를 ITO 유리기판 위에 도포된 녹색(ZnS: Cu, Al, Au) 형광막에(15 mm × 15 mm) 여기시켜 얻은 발광 휘도의 결과이다. 인가 전압에 따른 발광 휘도 변화를 전류변화와 함께 그림에 표시하였다. 발광 휘도는 전류특성과 동일하게 600 V 이상의 인가 전압에서 급격히 증가하였으며, 또한 발광 휘도 변화는 전류특성과 같은 동일한 거동을 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉 전계방출 전류 값이 증가하면 형광체의 여기량이 증가하여 가시광의 발광 휘도가 증가하고 있으며, 810 V의 전압에서는 56 cd/m²의 발광 강도를 보였다. 최근 수행된 연구에¹³⁾ 의하면, 탄소 나노튜브를 3인치의 면적에 스크린 인쇄하여 1800 cd/m²의 휘도를 얻을 수 있었다. 이와 같이 탄소 나노튜브를 사용하면 Spindt type를 사용한 통상의 FED 휘도(300 cd/m² at 6 kV)에 비하여 고 휘도를 낮은 전장에서 얻을 수 있기 때문에 향후 탄소 나노튜브를 이용한 FED의 개발이 기대되고 있다. 한편, 본 연구에서 얻은 56 cd/m²의 발광 강도는 문헌상에 보고된 1800 cd/m²의 값과는 형성된 탄소 나노튜브의 면적과 측정 방법에 차이가 있어 직접 비교는 어렵다. 그러나 탄소 나노튜브를 스크린 인쇄하여 성막된 사진과¹³⁾ 본 연구에서 CVD 방법으로 성장한 사진(Fig. 1(b))을 상호 비교하면 CVD법으로 제조한 탄소 나노튜브의 밀도가 크

기 때문에 휘도의 증가가 예상된다.

한편 FED와 같은 평판 디스플레이에 사용되기 위하여는 1 mA/cm²의 전류밀도 값이 요구되고 있다.¹⁴⁾ 이와 같은 전류밀도는 탄소 나노튜브에 인가되는 전장의 크기가 2.2 V/ μ m의 조건에서 얻어지는 것을 Fig. 5로부터 알 수 있다. 이와 같이 탄소 나노튜브를 사용하면 낮은 전장에서 구동에 요구되는 전류밀도를 획득할 수 있어 향후 평판 디스플레이에 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 또한 본 연구에서는 인가전압 800 V, 즉 2.35 V/ μ m 전장의 조건에서 시간 경과에 따른 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류 값을 측정하여 Fig. 8에 표시하였다. 보는바와 같이 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류치는 초기단계에서는 연속적으로 감소되었으나, 어느 정도 시간이 경과한 후에는 전류값의 변화가 작고 비교적 일정한 값을 유지함을 알 수 있다. 시간 경과에 따른 전계 방출 전류값의 감소는 이온 충돌에 의한 탄소 나노튜브의 손상²⁾ 및 본 실험에서 사용한 진공도가 2.4 × 10⁻⁶ torr인 점을 고려할 시 측정시간에 따라 전자 방출원이 오염될¹⁵⁾ 수 있기 때문인 것으로 사료되나, 향후 장기적인 탄소 나

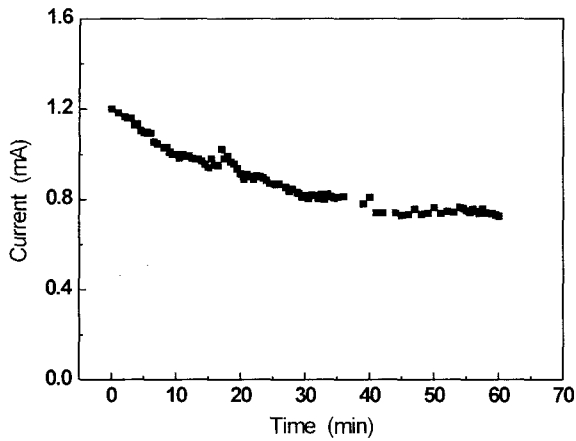


Fig. 8. Emission current stability of CNTs with time at constant applied voltage of 800 V.

노튜브의 전류 안정성에 관한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

Ni 금속과 acetylene(C_2H_2) 기체의 촉매 화학 기상 증착법으로 탄소 나노튜브를 성장하여 이의 구조 및 전계 전자 방출특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 성장된 탄소 나노튜브의 직경은 40~100 nm이었으며, 모양은 구불구불하며 또한 무질서하였다.

2) 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류밀도는 전장의 크기 $1.5 V/\mu m$ 이상에서 급격히 증가하였으며, $2.5 V/\mu m$ 의 조건에서 $3.6 mA/cm^2$ 의 최대 전류밀도 값을 갖고 있었다. F-N plot으로 전계 방출현상을 확인하였으며, 탄소 나노튜브의 전계 증배계수가 2700~4800임을 알 수 있었다. 인가 전압에 따라 전자 방출원의 밀도는 증가하여 830 V에서는 탄소 나노튜브가 성장된 기관의 대부분에서 전자방출이 발생하였다.

3) 형광막을 전계 방출전자로 여기시켜 얻은 가시광의 발광 강도는 전류특성과 동일한 거동을 하여 인가 전압 증가에 따라 휘도는 증가하였으며, 최대 $56 cd/m^2$ 의 휘도를 보였다.

4) 탄소 나노튜브로부터 방출되는 전류 값은 시간 경

과에 따라 서서히 감소한 후 비교적 안정한 값을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구 (과제번호 R05-2000-000-00247-0(2002)) 지원으로 수행되었는 바, 이에 감사 드립니다. 또한 본 연구 실험에 도움을 준 학부 4학년생 김재중군과 신석식군에 대하여도 고마움을 표합니다.

참 고 문 헌

1. C. Nutzendal, A. Zuttel, D. Chartouni and L. Schlapbach, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **2**, 30 (1999).
2. O. R. Monteiro, V. P. Mammana, M. C. Salvadori, J. W. Auger and S. Dimitrijevic, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 121 (2000).
3. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
4. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow and S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 377 (2002).
5. M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Compell and F. Rohmund, *Appl. Phys. A*, **73**, 409 (2001).
6. Y. Chen, D. T. Shaw and L. Guo, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2469 (2000).
7. P. M. Ajayan, *Carbon Nanotubes*, p. 111, CRT, New York, USA (1977).
8. Y. H. Wang, J. Lin and C. H. A. Huan, *Thin Solid Films*, **405**, 243 (2002).
9. J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli, W. A. de Heer, L. Forro and A. Chatelain, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(7) 918 (1998).
10. R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **119**, 173 (1928).
11. O. Groning, O. M. Kuttel, C. Emmenegger, P. Groning and L. Schlapbach, *J. Vac. Sci. Tech.*, **B 18**, 665 (2000).
12. J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin and W. P. Dyke, *Phys. Rev.*, **92**, 45 (1953).
13. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung, *Diamond & Related Materials*, **9**, 1184 (2000).
14. G. A. J. Amartunga and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2529 (1996).
15. K. A. Dean and B. R. Chalamala, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(19), 3017 (1999).