

# 나노입자가 내장된 기능성 박막의 제작과 전자소자 특성<sup>†</sup>

(Electric Device Character and fabrication of advanced  
thin film including nano particles)

류정탁\*, T. Ikuno\*\*, S. Honda\*\*, M. Katayama\*\*, K. Oura\*\*  
(Jeong Tak Ryu, T. Ikuno, S. Honda, M. Katayama, K. Oura)

**요약** 본 논문에서는 DC 플라즈마와 금속유기물을 사용하여 CNF의 저온 합성에 성공하였다. 합성된 CNTs는 기판의 위치에 따라 매우 다른 특성 차이가 보였다. CNT는 일반적으로 직경 100 nm, 길이 10 $\mu$ m의 특성을 가진다. CNT의 형태적 특성들은 전계전자방출특성에 큰 영향을 준다는 사실을 본 연구를 통해 알 수 있었다. 따라서 CNF의 합성에 의한 CNF 구조적 특성은 전자소자응용면에서 매우 중요한 역할을 한다.

**핵심주제어** : carbon nanotube, 저온 합성, DC 플라즈마, Fe-금속유기물, 전계전자방출특성

**Abstract** Carbon nanofibers have synthesized a low temperature using DC Ar plasma and Fe-Phthalocyanine, and a characteristic difference of the synthesized CNF according to the location of the substrate was investigated. The carbon nanofibers had about 100 nm diameter and up to 10 $\mu$ m length. These were grown in random orientation. There are two shapes in the CNFs, screw and straight line shapes. Furthermore, we found the selective growth of nanofibers on the scratched substrates. The density of CNFs synthesized on the position (a) were higher than that synthesized on the position (b) [See the Fig. 2]. Also, the length of CNFs was different. In the shape, CNFs with screw and straight line shape were synthesized in the position (a), but only CNFs with straight line shape were synthesized in the position (b). The difference have an important effect on the field emission characteristics.

**Key Words** : carbon nanotube, DC plasma, Fe-Phthalocyanine, field emission characteristics, low temperature composition

## 1. 서 론

나노기술은 현대 과학과 산업의 중심에 있다. 이것은 나노기술이 산업에 미치게 될 기대를 반영하고 있는 것이다. 실제 최근 산업분야에 있어 나노에 관련된 산업의 종류가 점차 늘어나고 있으며

이에 대한 기술 응용의 폭도 매우 넓어지고 있는 추세이다.

나노자성재료, 나노유전재료, 나노합금재료, 무기나노복합재료, 유기나노복합재료, 나노입자 발광재료, 나노와이어, 나노금속분말, 탄소계나노재료 등이 지금까지 활발하게 연구되고 있는 나노재료들이다. 이들 나노테크놀로지 관련 재료들 중에서 현재 산업적 입장에서 가장 주목을 받고 있는 것이 carbon nanotube(CNT), diamond, diamond-like-

\* 이 논문은 2002년 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-042-D00100)

\* 대구대학교 전자공학부

\*\* 일본 오사카 대학교 전자공학과

carbon (DLC), amorphous carbon (a-C), carbon nanofiber(CNF) 등을 포함하는 탄소계 나노재료들이다 [1-5]. 특히 CNT는 광범위한 응용분야를 보이고 있다. 대표적인 예로는 미래의 정보디스플레이로 주목을 받고 있는 전계방출형 디스플레이, 2차전지전극 및 연료전지 용융, 전계형 트랜지스터, 각종 센서 등의 활용에 많은 기대를 모이고 있다. 그러나 이들 재료들은 생산적인 관점과 효율적인 관점에서 많은 문제점을 내포하고 있다. diamond와 carbon nanotube의 경우 이들 물질들을 형성시키기 위해서는 지금까지의 저온화에도 불구하고 700°C 이상의 고온 프로세스가 필요하다. 그리고 저가의 기판재료를 사용할 수 없어 실용적이지 못하다. 따라서 CNF의 저온 합성에 대한 연구가 산업적인 측면에서 매우 중요한 관심을 모으고 있으며 집중적으로 연구되고 있다.

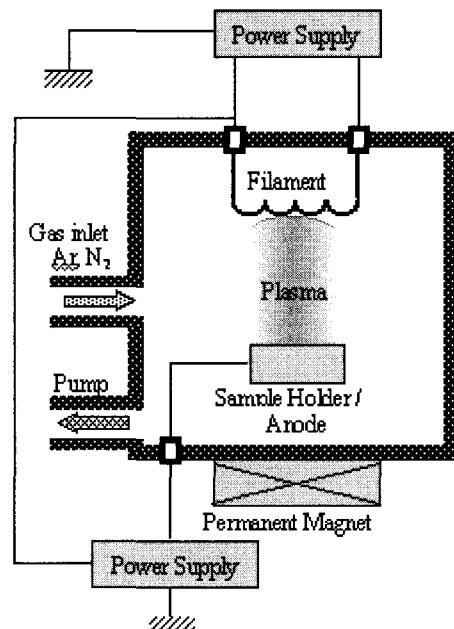
한편 Yudasaka와 그의 공동 연구자들 [6] 그리고 Li와 그의 공동연구자들[7]은 탄소와 촉매금속(Fe, Ni)으로 이루어진 금속유기물을 사용하여 열CVD법으로 카본나노구조물의 합성을 위한 간단한 방법을 제시하였다. 그럼에도 불구하고 이들 카본나노구조물의 합성을 위한 온도는 800°C 이상으로 매우 높다. 이 온도는 앞에서 언급한 것과 같이 유리 기판 위에는 불가능하다. 따라서 본 연구 그룹에서는 이미 Fe- Phthalocyanine을 이용한 carbon nanofiber의 저온 합성 가능성에 대하여 이미 보고하였으며, 선택적 성장 가능성에 대하여서도 실험적으로 증명하였다. 그러나 금속유기물을 사용하여 CNF를 합성하는 경우 여러 가지 문제점이 따른다. 본 연구에서는 금속유기물을 이용하여 CNF를 합성하는 경우 기판이 놓여진 위치에 따른 CNF의 형태적 특성과 전자소자의 응용성을 확인하기 위한 전기적 특성에 대하여 보고하고자 한다.

## 2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용된 실험장비의 개략도를 보이고 있다. DC 플라즈마는 특수 제작된 아노드전극과 DC 전원이 공급된 텅스텐 필라멘트 사이에 형성되어졌다. 기판은 특수하게 제작된 아노드 전극 위와 주위에 수직으로 놓여졌다. 그리고

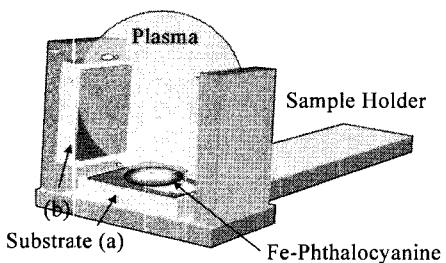
약 10 mg의 FePc 분말은 기판에 둘러 쌓인 아노드 전극의 중심에 놓여졌다. 터보분자펌프에 의해 챔버 전체를  $1 \times 10^{-6}$  Torr로 만든 다음 필라멘트를 1500°C의 온도가 되게 전류를 공급하였다. 그 후 Ar 가스를  $7.8 \times 10^{-3}$  Torr이 될 때까지 챔버 속에 주입하였다. 그리고 필라멘트와 아노드 전극 사이에는 Ar 플라즈마를 생성시키기 위하여 + 50 V의 전압을 인가하였다. CNF를 합성하는 동안의 기판 온도는 약 400°C였다. 이 온도는 적외선 온도계와 기판 뒷면에 부착된 열전대에 의하여 측정되었다.

본 연구에서 사용된 기판은 P이 도핑된 N형의 Si(100)웨이퍼가 사용되었다. Si 기판은 아세톤에 의한 초음파 세척을 10분간 한 후 10% HF을 이용하여 기판 위에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하였다. 본 연구에서는 기판 위치에 따른 CNF의 합성 특성을 평가하기 위하여 그림2와 같이 두 곳의 장소를 선택하였다. 즉 (a) 아노드 전극 위 (b) 아노드 전극의 양 옆 수직으로 Si 기판은 놓여졌다.



<그림 1> CNF 합성을 위한 DC 플라즈마 장비

<Fig. 1> Schematic diagram of plasma system. DC plasma is generated between anode plate (including substrate holder) and cathode (spiral tungsten wire).



<그림 2> 본 실험에서 사용한 DC 플라즈마 장비의 기판 모식도

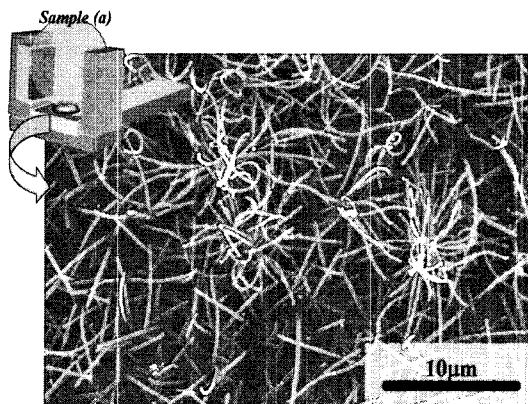
<Fig. 2> Schematic illustration of the sample hold.

합성된 CNF의 형태와 구조는 scanning electron microscopy(SEM)에 의하여 관찰되어졌고, 전계전자방출 특성은  $5 \times 10\text{-}10$  Torr의 초고진공 장비 안에서 측정되었다. CNFs로부터 방출되는 전자를 집속하기 위하여 직경 14 mm의 스테인레스 봉을 사용하였다. 그리고 CNFs와 아노드 사이의 거리는 약 200  $\mu\text{m}$ 로 유지하여 전계전자 방출특성을 계측하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

본 실험에서 합성된 CNF는 합성된 장소에 따라 큰 특성들을 보였다. 그림 3은 기판 위치 (a)에 놓여진 CNFs의 SEM 관찰 결과를 보였다. 기판 전체의 CNFs 밀도는 약  $2 \times 10^9 / \text{cm}^2$  정도로 SEM 사진 분석으로 계산 되었다. 합성된 CNFs의 직경과 길이는 각각 약 10 nm정도, 10  $\mu\text{m}$  이상이었다. CMFs의 형태는 나선형과 직선형으로 여러 종류가 관찰된다.

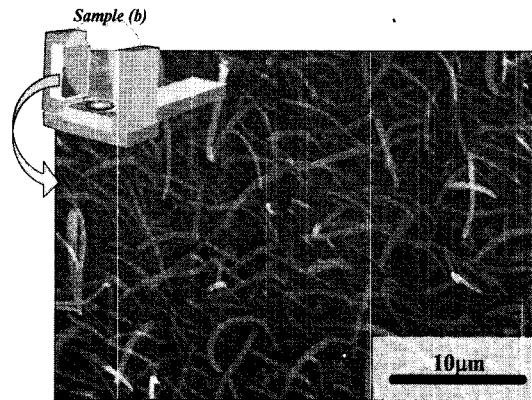
CNFs의 산업적 응용을 위해서는 단일 형태의 나노튜브의 합성과 선택적으로 합성시킬 수 있는 기술들이 일반적으로 필요로 한다. 본 연구에서 합성된 나노튜브는 기판 위에 매우 불규칙하게 분포되어 있다. 특히 선택적으로 특정 위치에서 성장이 시작된 형태를 보인다. 이것은 금속유기물이 플라즈마 에너지에 금속입자와 탄소분자 혹은 원자로 분리되어진다. 이렇게 분리되어진 금속입자들은 기판 위에 불규칙하게 분포되어 지고 CNF성장



<그림 3> 그림2에 보여진 위치에 (a)의 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 사진

<Fig. 3> SEM image of the synthesized CNFs on sample position (a) shown in Fig2.

의 촉매 역할을 하게 될 것이다. 이 때 기판 위에 불규칙하게 분포되어 있는 금속 덩어리들에 의한 CNF가 성장되므로 CNF성장 분포도 불규칙하게 성장되는 것으로 판단되어진다.



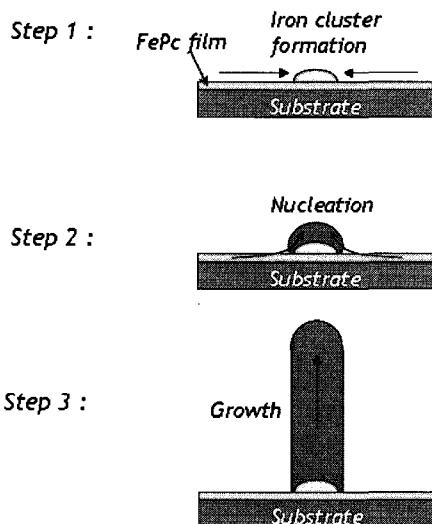
<그림 4> 그림2에 보여진 위치에 (b)의 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 사진

<Fig. 4> SEM image of the synthesized CNFs on sample position (b) shown in Fig 2.

본 연구에서는 DC플라즈마에 의한 CNF성장에 있어서 기판 위에 따른 성장 영향을 평가하기 위해 또 다른 위치에 놓여진 기판에 대해서도 SEM 분석을 하였다. 그림 4는 위치 (b)에 [그림 2 참

고] 놓여진 기판 위에 형성된 CNFs의 SEM 관찰 결과를 보인다. 위치 (a)에서 형성된 CNFs와 달리 나선형 구조보다는 직선형태의 CNF가 많은 분포를 하고 있다. 위치 (b)에 형성된 CNFs의 직경과 길이는 각각 약 100nm와 5 μm 정도이며 길이는 위치 (a)의 CNFs보다 짧게 관찰된다. 또한 밀도는 약  $7 \times 10^8 /cm^2$  정도로 SEM 사진 분석으로 계산되어지며 이 또한 위치 (a)에 비해 낮은 편이다.

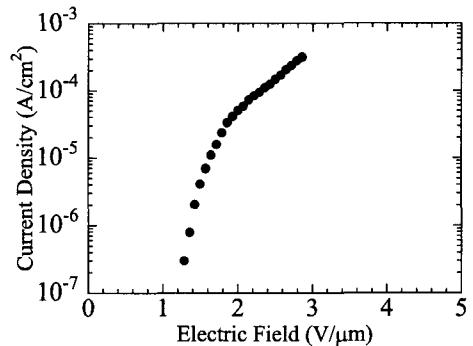
그림 5는 본 실험과정에서 얻어지는 CNF의 합성 과정에 대한 계략도를 보여 주고 있다. 먼저 Fe- Phthalocyanine에 있던 Fe들이 플라즈마의 에너지를 받아 분자에서 분리되고 이들은 다시 Si 기판위에서 덩어리를 형성하게 된다. 이를 Fe 덩어리들은 나노튜브를 형성할 수 있는 촉매 역할을 하게 된다. 이렇게 형성된 CNF는 수직성장에 적합한 조건을 찾지 못하게 되거나 플라즈마의 에너지에 의해 무질서한 합성을 하게 된다.



<그림 5> CNFs의 형성 과정  
<Fig. 5> Synthesis process of CNFs

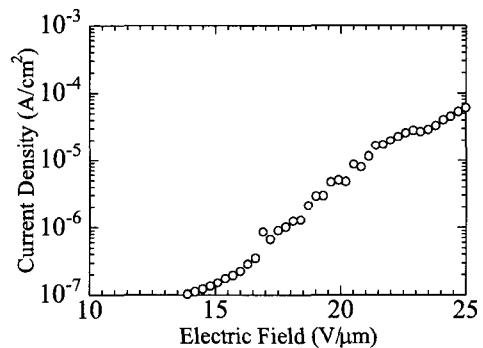
그림 6과 그림 7은 위치 (a)와 (b)에서 합성된 각각의 CNFs에 대한 전계전자방출 특성을 나타낸 것이다. 위치 (a)에서 합성된 CNF의 경우, 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 얻기 위해 필요한 전계 값을 임계 전계값이라 하였을 때 본 실험에서 얻어진 임계전계값은 약 2.4 V/μm이었다. 이 값은 기존에 보고된 CNTs에 의한 전계값과 유사한 값

을 나타낸다 [8-10].



<그림 6> 위치(a)의 CNFs에 의해 얻어진 전계전자방출특성

<Fig. 6> Field emission characteristic of the synthesized CNFs on sample position (a) shown in Fig. 2.



<그림 7> 위치(b)의 CNFs에 의해 얻어진 전계전자방출특성

<Fig. 7> Field emission characteristic of the synthesized CNFs on sample position (b) shown in Fig. 2.

한편, 그림 7의 경우 위치(b)에서 합성된 CNFs에 의한 전계전자방출특성이다. 전계전자방출특성은 위치 (a)에 의한 특성보다 매우 나쁜 특성을 보인다. 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 얻기 위해서는 25 V/μm이상의 전계값을 인가하여야 한다. 특성은 a-C 박막 혹은 DLC박막에 의한 특성보다도 나쁜 특성을 보인다.

CNFs 합성에 있어서 기판 위에 형성되어 있는 CNFs의 밀도와 형태는 전계전자방출특성에 큰 영

향을 준다[11,12] 즉, 최적의 전계전자방출을 위해서는 CNFs의 적당한 밀도치가 존재한다. 이것은 인가된 전계가 효율적으로 나노튜브에 집중하게 하므로 가능하게 되는 것이다. 즉 밀도가 너무 높은 경우와 너무 낮은 경우 나노튜브의 선단에 전계의 집중이 약해지므로 전계전자방출은 줄어들게 될 것이다. 본 연구에서도 두 위치에서 합성된 CNF는 뚜렷한 특성 차이를 보이고 있다. CNFs의 밀도는 위치(a)에 비해 위치(b)가 매우 낮은 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DC 플라즈마와 금속유기물을 사용하여 CNF의 저온 합성에 성공하였다. 합성된 CNTs는 기판의 위치에 따라 매우 다른 특성 차이가 보였다. 위치 (a)에서 합성된 CNFs의 밀도는 위치 (b)에서 합성된 CNFs의 밀도보다 높았으며, CNFs의 질이 또한 큰 차이를 보였다. CNFs의 모양에 있어서도 위치 (a)의 경우에는 나선모양과 직선모양의 CNFs를 발견할 수 있으나, 위치 (b)의 경우에는 나선모양의 CNF를 발견할 수 없었다. 이와 같은 형태적 특성들은 전계전자방출특성에 큰 영향을 준다는 사실을 본 연구를 통해 알 수 있었다. 따라서 CNF의 합성에 의한 CNF 구조적 특성은 전자소자응용면에서 매우 중요한 역할을 한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt and A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science*, Vol 297, No. 2, p. 787, 2002.
- [2] 김광식, 류호진, 장건이, "유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성 향상 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 8호, p. 713, 2002.
- [3] K. Kamada, T. Ikuno, S. Takahashi, T. Oyama, T. Yamamoto, M. Kamizono, S. Ohkura, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao, and K. Oura, "Surface morphology and field emission characteristics of carbon nanofiber films grown by chemical vapor deposition on alloy catalyst", *Applied Surface Science*, Vol. 212-213, No.15, p. 383, 2003.
- [4] Xiaoqi Yan, Xueping Gao, Ying Li, Zhanquan Liu, Feng Wu, Yutian Shen, and Deying Song, "The surface decoration and electrochemical hydrogen storage of carbon nanofibers", *Chemical Physics Letters*, Vol. 370, No. 1-2, p. 103, 2003.
- [5] Kyung-Suk Shim, Sang, and Yeol Lee, "Deposition and characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition", *J. of KIEEME*, Vol. 12, No. 5, p. 456, 1999.
- [6] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. yoshimura, *Carbon* 35, pp. 195-201, 1997.
- [7] D.C. Li, L. Dai, S. Huang, A.W.H. Mau, Z.L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 316, pp. 349-355, 2000.
- [8] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, "Field emission from carbon nanotubes for displays", *Diamond, and Relat. Mat.* Vol. 9, p. 1184, 2000.
- [9] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, "Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 1776, 2000.
- [10] A. N. obraztov, A. P. Wolkov, I. Pavlovsky, "Field emission from nanostructured carbon materials", *Diamond and Relat. Mat.* Vol. 9, p. 1190, 2000.
- [11] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, and L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76(15), pp 2071-2073, 2000.
- [12] J. S. uh, K. S. Jeong, and J. S. Lee, I. Han, "Study of the field-screening effect of

"highly ordered carbon nanotube arrays",  
Appl. Phys. Lett. Vol. 80(13), pp 2392-2394, 2002.

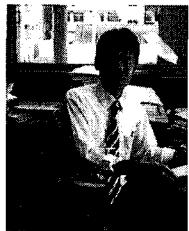
류 정 탁 (Jeong Tak Ryu)



- 1992년 영남대학교 전자공학 학사
- 1996년 OSAKA 대학원 전자 공학과 석사

- 1999년 OSAKA 대학원 전자공학과 박사
- 2000년 ~ 현재 대구대학교 전자공학부 교수
- 관심분야 : 센서시스템, 임베디드 시스템

S. Honda



- 2004년 OSAKA 대학원 전자 공학과 박사
- 2000년 ~ 현재 OSAKA대학 교 전자공학부 조교수

- 관심분야 : 기능성전자재료 및 나노전파공학

Mitsuhiko. Katayama



- 1985년 OSAKA대학 전자공학 학사
- 1986년 OSAKA 대학원 전자 공학과 석사

- 1994년 OSAKA 대학원 전자공학과 박사
- 2000년 ~ 현재 OSAKA대학교 전기전자정보 공학전공 교수
- 관심분야 : 나노전자공학

T. Ikuno

- 2003년 OSAKA 대학원 전자 공학과 석사
- 2005년 OSAKA 대학원 전자 공학과 박사
- 2006년 ~ 현재 일본학술진흥 재단 특별연구원

- 관심분야 : 기능성 전자재료

K. Oura



- OSAKA대학교 전자공학 학사
- OSAKA 대학원 전자공학과 석사
- OSAKA 대학원 전자공학과 박사

- 현재 OSAKA대학교 전자공학부 교수
- 관심분야 : 기능성전자재료, 평판디스플레이