

# ICP-CVD 방법으로 성장된 탄소 나노튜브의 구조적 특성 및 전계방출 특성: 기판전압 인가 효과

論 文

56-1-20

## Structural and Field-emissive Properties of Carbon Nanotubes Produced by ICP-CVD: Effects of Substrate-Biasing

朴 昶 均\* · 金 鍾 弼\*\* · 尹 聖 竣\*\*\* · 朴 珍 奭†  
(C. K. Park · J. P. Kim · S. J. Yun · J. S. Park)

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) are grown on Ni catalysts employing an inductively-coupled plasma chemical vapor deposition (ICP-CVD) method. The structural and field-emissive properties of the CNTs grown are characterized in terms of the substrate-bias applied. Characterization using the various techniques, such as field-emission scanning electron microscopy (FESEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Auger spectroscopy (AES), and Raman spectroscopy, shows that the structural properties of the CNTs, including their physical dimensions and crystal qualities, as well as the nature of vertical growth, are strongly dependent upon the application of substrate bias during CNT growth. It is for the first time observed that the prevailing growth mechanism of CNTs, which is either due to tip-driven growth or based-on-catalyst growth, may be influenced by substrate biasing. It is also seen that negatively substrate-biasing would promote the vertical-alignment of the CNTs, compared to positively substrate-biasing. However, the CNTs grown under the positively-biased condition display a higher electron-emission capability than those grown under the negatively-biased condition or without any bias applied.

**Key Words** : Carbon nanotubes (CNTs), Substrate-bias effect, Nanostructure, Field-emissive property, Inductively-coupled plasma vapor deposition (ICP-CVD).

### 1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1차원 구조를 갖는 나노물질로 저차원체가 갖는 특징적인 전기적·화학적·구조적 성질로 인하여 다양한 응용 가능성을 지닌다. 탄소 나노튜브의 우수한 기계적 성질은 방탄조끼의 재료, 고온 고강도 소재, 스텔스기의 도료 등 현재 다양한 소재 및 재료 응용 분야에서 실현되고 있으며, 특징적인 전도특성을 이용한 전계효과 트랜지스터, 단전자 트랜지스터 등이 이미 제작되어 성공적인 동작이 보고된 바 있다[1-3]. 또한, 탄소 나노튜브의 넓은 표면적과 표면전하의 이동에 따른 급격한 전기적 특성변화는 극미량의 화학물질을 검출하는데 용이하여 나노화학/바이오센서로의 응용가능성을 시사하고 있다[4,5]. 특히 탄소 나노튜브가 갖는 다양한 물성 중 나노미터 크기의 작은 직경에 비하여 상대적으로 수백~수천 배의 높이를 갖는 뛰어난 종횡비(aspect ratio)와 높은 전류밀도 및 화학적, 열적 안정성 등의 특성은 전자방출 효율을 극대화시키고, 진공 패널 내에서의 이온충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문에 전계방출 소자로서의 탄소 나노튜브 응용은 매

우 구체화 되고 있다[6-9].

일반적으로 탄소 나노튜브의 전계방출 소자 응용을 위한 중요한 요소 중 하나는 기판위에 잘 정돈된 탄소 나노튜브의 수직 배열이다. 탄소 나노튜브의 수직 배열을 위하여 양극 산화법을 이용하여 실리콘 웨이퍼에 나노구멍(nanopore)을 형성 후, 그 안에 촉매를 심어 성장 시키거나, 고 밀도를 갖는 탄소 나노튜브의 성장기법 및 성장시 플라즈마 조건을 변화시키는 방법 등이 보고되고 있다. 특히, 최근에는 탄소 나노튜브 성장 공정 중 기판에 전기적인 바이어스(bias)를 인가하여 탄소 나노튜브의 효과적인 수직정렬을 도모하고자 하는 연구들이 보고된 바 있다[10-15]. Y. Avigal 등은 양(positive)의 바이어스를 기판에 인가하여 잘 정렬된 탄소 나노튜브를 얻었고, 바이어스를 인가하지 않았거나, 혹은 음(negative)의 바이어스를 기판에 인가한 경우 탄소 나노튜브가 성장되지 않았다는 바이어스 효과에 대하여 처음으로 보고하였다[10]. 또한, 최근에 Tsai 등은 기판 바이어스를 이용하여 플라즈마 분포를 조정함으로써 탄소 나노튜브의 직경과 결정성을 변화시키고, 양 바이어스 조건에서 성장된 탄소 나노튜브가 더 전계방출 특성이 우수하였다고 보고한 바가 있으나, 근본적인 원인 규명이 명확하게 이루어지지 않았다[15]. 그러나, 또 다른 연구에서는 기판에 음의 바이어스를 인가한 경우 수직 배열된 탄소 나노튜브를 얻을 수 있었다고 보고하고 있는 등[12,13] 이러한 양과 음 바이어스 효과에 대한 상반된 결과들이 보고되고 있는 바, 이는 아직까지 탄소 나노튜브 성장시 인가하는 바이어스 효과에 대한 충분한 검토가 이루어 지지 않았음을 의미한다.

따라서, 본 연구에서는 유도결합 플라즈마 화학기상증착

\* 正 會 員 : 漢陽大 電子電氣制御計測工學科 工學博士  
\*\* 正 會 員 : 漢陽大 電子電氣制御計測工學科 博士課程  
\*\*\* 學生會員 : 漢陽大 電子電氣制御計測工學科 碩士課程  
† 교신저자, 終身會員 : 漢陽大 電子컴퓨터工學部 教授 · 工博  
E-mail : jinsp@hanyang.ac.kr  
接受日字 : 2006年 11月 16日  
最終完了 : 2006年 11月 30日

(inductively-coupled plasma chemical vapor deposition, ICPCVD) 방법에 의한 탄소 나노튜브 합성시 인가한 기판 바이어스가 탄소 나노튜브의 나노구조와 성장 및 전계방출 성능에 미치는 영향을 정확히 규명하기 위하여 보다 체계적인 실험적인 연구를 수행하였다. 또한, 본 연구를 통하여 얻어진 결과들로부터 바이어스 효과에 대하여 기존의 보고들과 다른 몇 가지 새로운 결과를 제시 하였으며, 탄소 나노튜브의 구조적인 물성과 전계방출 특성 사이의 상관관계를 도출하고, 이를 탄소 나노튜브의 성장모델의 측면에서 이론적으로 검토하였다.

## 2. 실험방법

그림 1은 탄소 나노튜브를 이용한 전계방출 소자 제작을 위한 순서도를 나타내었다. 먼저, 500 $\mu$ m 두께와 1~30 $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 습식 세정된 p-type Si (100) 기판위에 음극과 기판사이에 흐르는 누설전류를 최소화시키기 위하여 열 산화공정을 이용하여 SiO<sub>2</sub>를 200nm 증착한 후, 그 위에 음영 처리된 마스크(shadow mask)와 DC 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering) 방법을 이용하여, 150nm의 두께와 100 $\mu$  $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 TiN 박막을 증착하였다. TiN 박막의 역할은 Si 기판과 Ni 촉매 금속 사이의 계면에 접착력을 향상시키고, 전계방출 측정시 음극(cathode) 전극으로 사용하기 위함이다. TiN 박막 증착시 반응기내 압력은 5 $\times 10^{-3}$ Torr, Ar/N<sub>2</sub> 가스혼합비는 6:1, DC 전력과 기판온도는 각각 300W와 300 $^{\circ}$ C이었다. 또한, TiN 박막의 비저항을 감소시키기 위하여 기판에 RF 전력 124W를 인가하였다.

일반적으로 화학기상증착법으로 성장된 탄소 나노튜브는 촉매박막 위에 고밀도로 성장하게 되는데, 이러한 구조는 비록 탄소 나노튜브가 높은 중횡비를 가지고 있지만 이웃한 탄소 나노튜브들의 사이가 너무 가까워 인가된 전기장이 차폐되는 효과가 유발되어 전계방출 특성을 저하시킨다. 이러한 전계차폐효과(field-screening effect)[16]를 줄이기 위하여 사진공정을 이용하여 TiN 박막 위에 5 $\mu$ m 직경과 10 $\mu$ m 간격을 갖는 600 $\times$ 600 디스크(disk) 어레이(array)를 제작한 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여, Ni 촉매박막을 증착하고, lift-off 공정을 통하여 탄소 나노튜브 합성을 위한 촉매 증착 공정을 수행하였다. Ni 박막 증착시 공정압력 및 RF 전력은 각각 5 $\times 10^{-3}$ Torr 및 40W이었으며, 증착된 Ni 박막의 두께는 50nm였다.

또한, 탄소 나노튜브를 성장시키기 전, NH<sub>3</sub> 플라즈마를 이용하여 Ni 촉매박막의 표면을 5분 동안 식각(etching) 하였다. 이 공정은 탄소 나노튜브의 합성 초기단계에서 생성되는 비정질상(amorphous phase)의 탄소가 Ni 촉매 금속의 표면 덮는 현상을 방지하여 탄소 나노튜브 성장에 필요한 고밀도의 핵생성(nucleation)을 촉진시켜주는 역할을 한다 [17]. 이와 같이 준비된 시편을 유도결합 플라즈마 화학기상 증착 장치를 이용하여 공정압력 2Torr, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 가스혼합비 8/1, 기판온도 600 $^{\circ}$ C, RF 전력 300W 등의 조건에서 20분 동안 기판 인가 전압을 -550V에서 400V까지 변화시키면서 탄소 나노튜브를 합성하였다. 기판에 전압이 인가되지 않은 부위(floating)조건에서 기판에 생성된 자기-바이어스(self-bias) 전압은 약 50V였다. 그림 2는 상기한 공정을 통하여 제작된 전계방출 소자의 사진을 나타내었다.

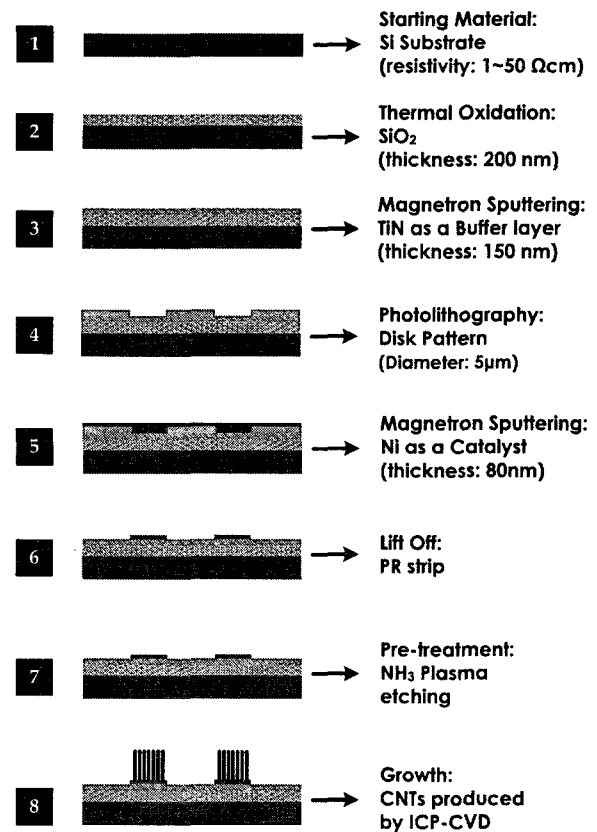


그림 1 탄소 나노튜브를 이용한 전계방출 소자 제작 순서도.  
Fig. 1 Process flowchart of CNT-based field emitter device.

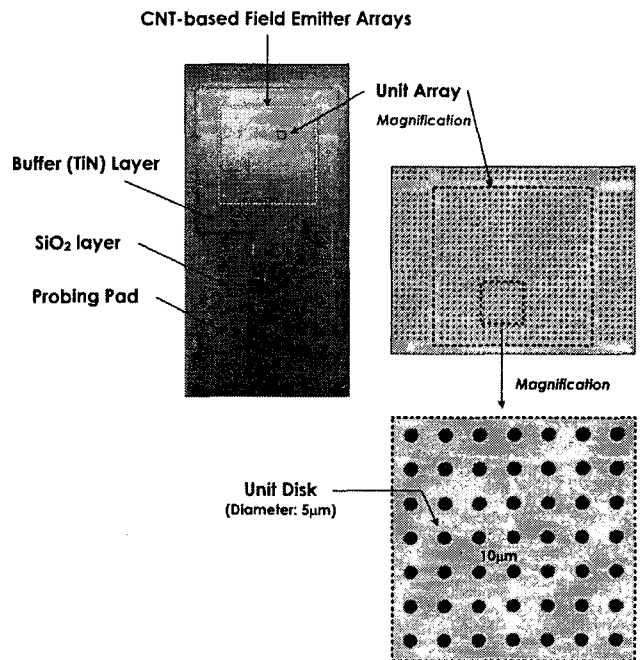


그림 2 탄소 나노튜브를 이용한 전계방출 소자.  
Fig. 2 Picture of CNT-based field emitter device.

합성된 탄소 나노튜브의 미세 단면구조는 전계효과 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 초기성장 단계에서 탄소 나노튜브와 Ni 촉매박막과의 상호작용 및 탄소 나노튜브의 성장 메커니즘을 규명하기 위하여 고해상도 투과전자 현미경(HRTEM, JEM-2100, JEOL)을 사용하였다. 또한 합성된 탄소 나노튜브의 탄소상 결합구조와 결정성은 Raman 분광법(Raman spectroscopy, T6400, Jobin Yvon)을 사용하였고, Auger 전자 분광법(AES, PHI680, Physical Electronics)을 이용하여 화학적 결합구조 분석을 수행하였다.

또한, 합성된 모든 탄소 나노튜브는 자체 제작된 전계방출 측정장치[18]를 통하여 방출전류를 측정하였다. 전계방출 특성의 측정 이전에 측정기내 진공도는  $2 \times 10^{-8}$  Torr 이하였고, 피드스루(feedthrough)가 장착된 4개의 조정기(manipulator)와 양극(anode) 공동 집자를 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. 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 전계 전자방출에 대한 문턱전압(threshold field)이 시편마다 각기 다르고, 갑작스러운 높은 전계 인가시 발생하는 불안정한 전자방출을 최소화하기 위하여 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 5분간 burn-in 테스트를 수행하였고, 전압증가 모드(voltage sweep mode)에서 5차례 이상 측정 후, 전계방출 특성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 각기 다른 음과 양의 기판전압 인가조건에서 성장시킨 탄소 나노튜브의 FESEM 단면사진과 이를 이용하여 측정된 탄소 나노튜브의 직경변화를 정리하였다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 직경, 성장률 및 구간밀도(areal density)는 촉매박막의 두께 및 전처리 후 촉매입자의 크기에 따라 크게 좌우된다[19,20]. 본 연구에서는  $NH_3$  플라즈마 전처리 공정을 수행 후, 평균적인 Ni 촉매 크기(island size)는 약 30nm였으며, 합성시 인가한 기판전압을 제외한 모든 성장조건은 동일하게 사용하였기 때문에, 합성된 탄소 나노튜브의 직경 변화는 기판전압의 인가 영향에만 좌우된다고 가정할 수 있었다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 음의 기판전압 인가 조건(-550V)에서 성장된 탄소 나노튜브 혹은, 양의 기판전압 인가 조건(300V)에서 성장된 탄소 나노튜브가 타 조건에서 성장된 것들에 비하여 상대적으로 기판과 수직정렬 성향이 더 두드러진 것으로 나타났다. 반면에, 기판 인가전압이 0V인 경우와 기판에 전압을 인가하지 않은 부유(floating)상태에서 성장된 탄소 나노튜브는 수직정렬이 이루어지지 않고 불규칙적인 방향성을 가지며 서로 뒤엎히는 상태로 성장하였고, 양의 높은 기판전압 인가조건(400V)에서는 다른 조건에 비하여 탄소 나노튜브의 성장이 제대로 이루어지지 않았다. 이는 과도한 양의 기판전압 인가로 인하여 성장시 촉

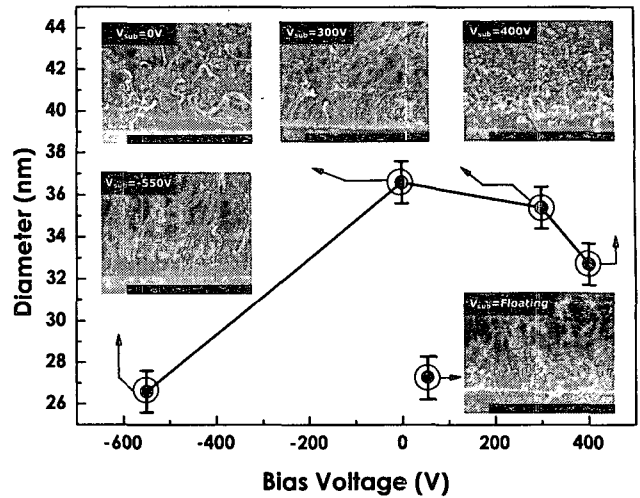


그림 3 기판 바이어스 변화에 따라 성장된 CNT의 FESEM 단면사진과 직경의 변화.

Fig. 3 The FESEM cross-sectional images and the variation of diameter pictured from the nanotubes, as a function of the various bias conditions.

매박막 표면의 탄소 원자의 확산(diffusion)을 억제되고 나노튜브에 대한 식각효과가 활발히 이루어져서 나노튜브의 성장을 억제하였기 때문으로 사료된다. 또한, 기존에 보고된 다른 연구[15]에서와 유사하게 음의 기판 인가전압의 경우 및 부유상태에서 성장된 탄소 나노튜브들에 비하여 양의 기판전압을 인가한 탄소 나노튜브들의 직경이 대체적으로 크게 나타났다. 양의 기판전압이 인가된 경우에는 탄소 나노튜브의 합성시 전압인가에 의하여 플라즈마의 밀도가 높아지고, 이로 인하여 고밀도의 이온들과 전자들의 충돌을 통하여 발생한 추가적인 열에 의하여 이미 분리(fragmented)되어 있던 Ni 나노입자들이 다시 응집되는 현상이 발생하여 Ni 촉매입자의 크기가 증가된 상태에서 탄소 나노튜브가 성장되었기 때문이다. 기판 인가전압이 -550V와 같이 큰 음의 전압이 인가되어 합성된 탄소 나노튜브의 직경이 급격히 감소한 이유는 기판에 음의 전압이 크게 인가된 경우에는 플라즈마 내에서 여기된(excited)  $NH_3$  이온들이 기판으로 가속되어 탄소 나노튜브 합성 중에도 촉매를 계속 식각함으로써 촉매입자의 크기를 감소시켰기 때문으로 사료된다.

탄소 나노튜브 성장을 위한 CVD 공정에서 사용되는  $N_2$  혹은  $NH_3$  가스는 탄소 나노튜브의 수직정렬에 매우 큰 역할을 한다고 보고되고 있다[21]. 본 연구에서는 기판전압 인가조건에 따른 탄소 나노튜브의 Auger 스펙트럼을 측정하여 질소를 포함한 각 종들(species)의 반응을 분석하였으며, 이를 (a) -550V, (b) 0V, (c) 300V 등 각 기판 인가전압에 따라 비교하여 그림 4에 나타내었다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 AES 스펙트럼은 270eV에서 C(KLL), 380eV에서 N(KLL), 510eV에서 O(KLL) 등의 주요 피크(peak)가 관찰될 수 있다. 특히 그림 4의 (a)와 (c)에서 나타낸 바와 같이 기판 인가전압이 -550V와 300V에서 성장된 탄소 나노튜브들의 경우 0V에서 합성된 시편과 비교할 때, 질소 관련 피크가 상대적으로 더 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 그림 3의 FE-SEM 결과에서 이미 관찰한 바와 같이,

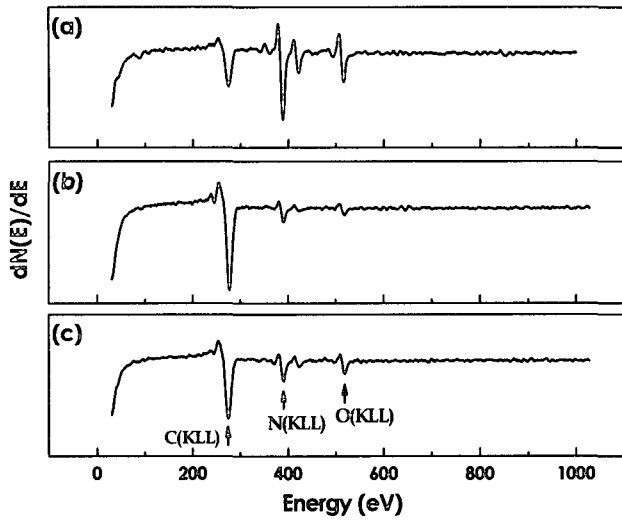


그림 4 기판 바이어스 (a) -550V, (b) 0V, (c) 300V 조건에서 성장된 CNT의 AES 스펙트럼.

Fig. 4 The AES spectra of the CNTs grown under (a) -550V, (b) 0V, and (c) 300V.

기판에 전압을 인가한 상태에서 성장된 탄소 나노튜브가 부유 상태에서 성장된 나노튜브에 비하여 기판에 대한 수직정렬 성장이 더 우수하게 나타났던 것에 대한 이유가 될 수 있음을 의미한다.

탄소 나노튜브의 성장과정(growth mechanism)은 합성방법에 따라 달라질 수 있는 바, 크게 두 가지 성장 모델이 제시되고 있다. 즉, 촉매의 금속 덩어리가 나노튜브의 팁 상부 끝에 존재하여 성장이 시작되는 팁 성장모델(tip-growth model)과 나노튜브의 하부 뿌리 부분에 존재하여 이 금속 위로 나노튜브 성장이 이루어진다는 베이스 성장모델(base-growth model)로 설명되고 있다[22]. 기존의 기판전압 효과와 관련된 연구에 따르면 합성시 인가한 기판전압은 탄소 나노튜브의 나노구조 및 성장과정에는 명확한 변화를 야기하지 않는다고 보고하고 있다[15]. 그러나, 본 연구에서 수행한 HRTEM 분석에서는 이와 상이한 새로운 실험결과가 도출되었다.

그림 5의 (a)와 (c)에 각각 음의 기판전압(-550V)과 양의 기판전압(300V) 조건에서 성장된 탄소 나노튜브의 HRTEM 사진을 나타냈으며, 그림 5의 (b)와 4(d)는 각 사진의 탄소 나노튜브 팁 부근을 확대한 사진을 비교하였다. 기판전압 -550V에서 성장된 탄소 나노튜브는 팁 끝에 주변의 탄소로 둘러싸여 있는 Ni 촉매 입자를 갖고 있어, 팁 성장모델이 우세하였음을 알 수 있다 (그림 5의 (b) 참조). 이와 달리 300V에서 성장된 탄소 나노튜브는 다중벽(multi-walled) 및 대나무(bamboo-like) 구조를 갖고 있으나, 팁 끝에 어떠한 것도 포함되어 있지 않기 때문에 베이스 성장모델을 따르는 것을 알 수 있다 (그림 5의 (d) 참조). 본 연구의 실험조건 범위에서는 상기 두 성장모델의 전이를 결정하는 기판전압의 크기가 정확하게 어떤 값인지는 제시할 수 없지만, 그림 5의 결과는 탄소 나노튜브의 성장모델이 기판 인가전압의 종류에 따라 분명히 달라질 수 있음을 나타내는 실험적 근거라 할 수 있다.

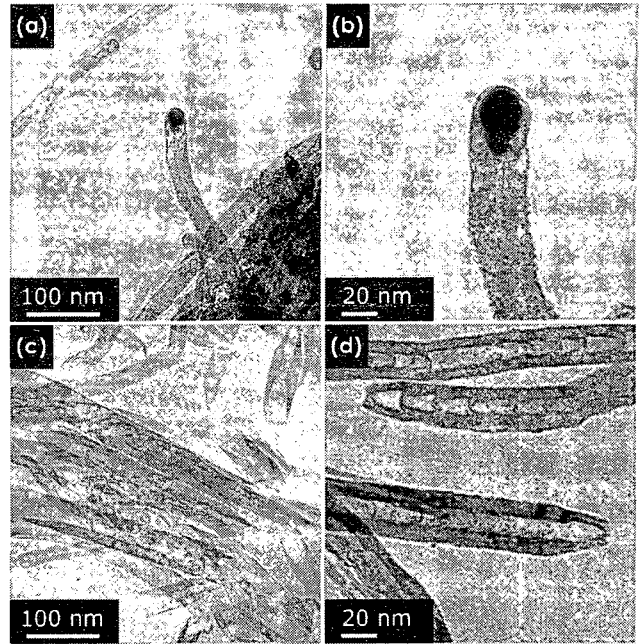


그림 5 바이어스 (a) -550V, (c) 300V 조건에서 성장된 탄소 나노튜브의 HRTEM 사진. (b)와 (d)는 각 조건에서의 확대사진.

Fig. 5 The HRTEM images of CNTs formed with the bias voltage of (a) -550V and (c) 300V. The magnification of the HRTEM micrographs of CNTs grown (b) and (d), respectively.

또한, 탄소 나노튜브의 성장과정을 좌우하는 중요한 요소 중 하나는 기판과 촉매입자 사이의 접착력인 것으로 알려져 있는데[23], 이를 고려하여 탄소 나노튜브의 성장과정과 기판 인가전압에 따른 탄소 나노튜브의 직경 변화 결과와의 연관성을 검토하였다. 그림 3에서 -550V에서 성장된 탄소 나노튜브의 직경이 가장 작게 나타난 것은 큰 음의 기판전압 인가 상태에서 NH<sub>3</sub> 종들의 Ni 촉매 식각효과에 기인한다고 설명한 바 있다. 이러한 음의 기판전압 인가효과는 또한 Ni 촉매입자와 기판 사이의 접착면적을 감소시켜 접착력을 저하시키게 되고, 성장시 촉매 내 탄소가 과포화(supersaturation)된 후 연속적으로 공급되는 탄소 종으로 흑연 벽(graphitic shell)이 급격히 촉매 입자 아래로 형성되어 결국 Ni 촉매 입자가 탄소 나노튜브의 상부 끝 부분에서 나노튜브를 둘러싸는(encapsulated) 상태로 성장된 것으로 설명할 수 있으며 이는 그림 5의 (b)에 나타난 팁 성장모델에 해당한다. 반면에, 양의 기판전압(300V)이 인가된 경우에는 기판과 촉매 입자사이의 접착면적이 상대적으로 크고 이에 따라 기판과의 접착력이 우수하여 나노튜브 성장시 촉매는 기판에 견고하게 붙게 되고, 촉매입자에 탄소 이온이 과포화된 후 공급되는 탄소 종에 의하여 흑연 벽이 촉매의 위에 형성된 것으로 사료된다. 또한, 팁 성장모델을 따르는 탄소 나노튜브의 경우 팁 끝에 포함되어 있는 Ni 촉매 입자는 기판에 음의 전압이 인가되면 음으로 대전(charged)되어 양으로 대전된 양전극 방향으로 유인되며, 그 결과 탄소 나노튜브의 성장도 이러한 전계의 방향에 따라 진행하게 된다. 기판전압 인가에 따른 이러한 전계 효과는 그림 3에 나타난

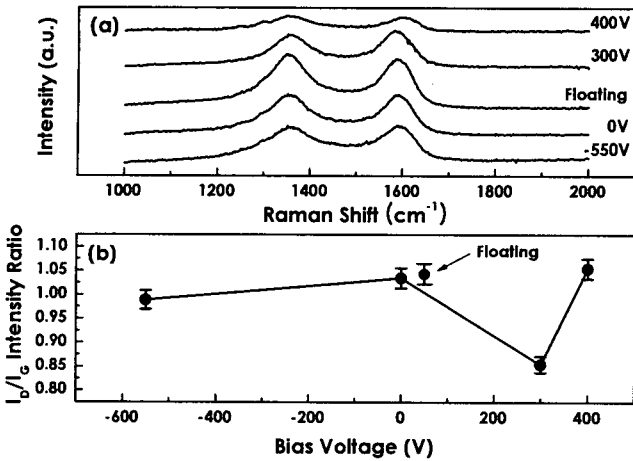


그림 6 기판 바이어스에 따른 (a) 라만 스펙트럼과 (b) I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도세기의 변화.  
 Fig. 6 The relative variations of Raman spectrum and I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> intensity ratio under various bias conditions.

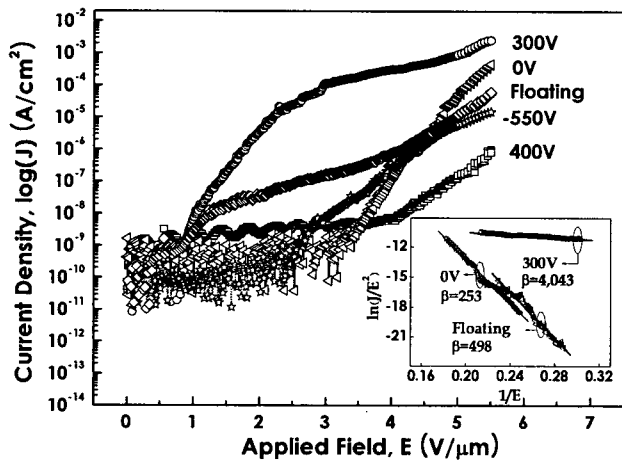


그림 7 성장된 CNT의 전계세기에 따른 방출전류밀도 (Fowler-Nordheim 그래프 삽입).  
 Fig. 7 The current density (J)-electric field (E) characteristics measured from the grown CNTs. The inset shows the Fowler-Nordheim (F-N) plots.

바와 같이 음의 기판전압(-550V)을 인가하여 성장시킨 탄소 나노튜브들이 상대적으로 수직정렬이 더 잘 이루어진 결과와 부합한다고 할 수 있다.

기판 인가전압에 따른 탄소 나노튜브의 결정성(crystal quality)의 변화를 분석하기 위하여 Raman 분광법을 수행하였으며, 이를 그림 6의 (a)에 나타내었다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 전형적인 Raman 피크에서 관찰되는 바와 같이 1600cm<sup>-1</sup>의 부근에서 나타나는 결정화된 흑연상에 의한 피크(G-피크)와 1350cm<sup>-1</sup>의 부근에서 비정질 탄소 등의 탄소 질 불순물 형태를 나타내는 피크(D-피크)가 나타나고 있음을 알 수 있다. 여기서, D-피크의 강도(intensity)가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소 성분이 증가하고, 탄소 결정의 크기(crystal size)가 감소함을 의미하며, 따라서 이 두 피크의 강도비(intensity ratio, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)가 작을수록 탄소 나노

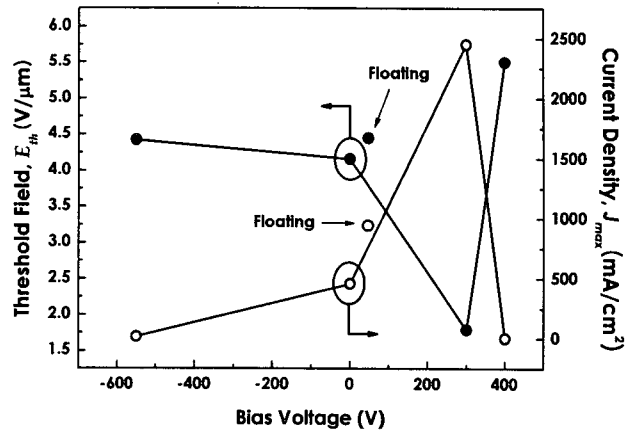


그림 8 기판 바이어스에 따른 문턱전계 및 최대 전류밀도의 변화.  
 Fig. 8 The relative variations of threshold field and maximum current density under various bias conditions.

튜브의 결정성은 향상된다고 할 수 있다.[24] 그림 6의 (b)는 기판 인가전압에 따라 성장시킨 탄소 나노튜브의 Raman 스펙트럼을 PeakFit v.4.11을 이용하여 2개의 피크로 분해(deconvolution)한 후, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비의 변화를 정리한 것이다. 기판전압을 인가하지 않고 성장시킨 탄소 나노튜브에 비하여 기판전압을 인가하여 성장시킨 나노튜브들의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비가 작게 나타남을 알 수 있다. 기판전압이 인가되지 않은 탄소 나노튜브의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비는 1.04이었고, -550V인 경우는 0.98이었으며, 300V인 경우는 0.85로 최저값을 가졌다. 탄소 나노튜브는 음의 기판전압이 증가할수록 공급되는 탄소 종이 충분한 에너지를 가지고 촉매에 침투하여 나노튜브가 성장되기 때문에 결정성이 향상되었다고 판단된다. 또한, 양의 기판전압이 증가할 경우에는 기판 쪽으로 가속화된 전자들이 탄소구조 내에서 결합력이 상대적으로 약한 비정질상을 제거하여 점진적으로 결정성이 향상된 것으로 사료된다. 이러한 전자의 충돌효과는 그림 3의 결과에서 검토한 바와 같이, 양의 기판전압이 증가할수록 탄소 나노튜브의 직경이 감소하게 된 원인이 될 수 있다고 설명한 바 있다. 그러나, 400V에서 합성된 탄소 나노튜브의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 강도비가 증가한 이유는 너무 높은 양의 기판전압에 의해 전자의 과도한 충돌이 발생하여 성장이 제대로 이루어 지지 않았고, 이로 인해 탄소 나노튜브 내 결합이 발생되었기 때문이라 사료된다.

그림 7에는 본 연구에서 합성한 탄소 나노튜브의 전계세기(E)에 따른 방출 전류밀도(log(J))의 변화를 나타내었고, 방출 전류밀도가 1×10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup> 이상 되는 탄소 나노튜브 시편에 대하여 각각에 해당하는 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프(ln(J/E<sup>2</sup>) vs. 1/E)[25]를 삽입하였다. 모든 F-N 그래프가 거의 선형적인 특성을 가지는 것으로 나타났는데, 이는 탄소 나노튜브의 전자방출이 전계방출 혹은 터널링(tunneling)에 의한 것임을 의미하며, 탄소 나노튜브의 일함수를 흑연(4.6eV)과 같다고 가정한 후, F-N 그래프에서 전계방출인자(field enhancement factor, β)를 계산하였다. 또한, 전자방출에 필요한 임계전계(threshold field, E<sub>th</sub>, V/μm)값은 방출 전류밀도가 1μA/cm<sup>2</sup>에 도달했을 때의 전계값으로 산정하였고, 최대 전류밀도(maximum current density, J<sub>max</sub>, μA/cm<sup>2</sup>)

는 시편에 5.5V/m의 전계가 인가되었을 경우 양극에 흐르는 전류로 정의하였다. 그림 8은 상기한 방법으로 산출된  $E_{th}$ ,  $J_{max}$  결과 값들을 기판 인가전압의 함수로 정리한 것이다. 양의 기판전압 조건에서 합성된 탄소 나노튜브는 음의 기판전압 혹은 기판전압을 인가하지 않은 경우의 나노튜브들에 비하여 전계방출 특성이 상대적으로 양호한 것으로 나타났다. 특히 300V에서 성장된 탄소 나노튜브는  $\beta=4034$ ,  $E_{th}=1.75V/\mu m$ ,  $J_{max}=2.45mA/cm^2$ 으로서 가장 우수한 것으로 나타났다. 반면에, 400V에서 성장된 탄소 나노튜브는 성장상태가 양호하지 못하여 전계방출이 잘 이루어지지 않았다.

상기 결과에서 나타난 바와 같이, 기판에 음의 전압을 인가하는 것보다는 양의 전압을 인가하여 성장시킨 탄소 나노튜브들의 전계방출 특성이 상대적으로 우수한 이유는, 앞에서 고찰한 FE-SEM, AES, Raman 등의 결과들을 고려할 때, 특히 300V에서 성장된 탄소 나노튜브의 경우에 기판과의 수직정렬 성장이 잘 이루어졌고, 효과적인 전자방출을 위한 성장밀도(growth density)가 충분히 조밀하며, 우수한 탄소 결정성을 가지고 있는데 기인한다고 설명할 수 있다. 이에 비하여, -550V에서 성장시킨 탄소 나노튜브는 기판과 수직정렬은 비교적 잘 이루어졌으나, 성장밀도가 상대적으로 떨어지고, 팁 끝에 촉매금속을 포함하고 있기 때문에 전자방출이 방해되어 전계방출 특성이 상대적으로 저하된 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

ICP-CVD 방법을 이용하여 탄소 나노튜브를 합성하고, 나노튜브의 성장과정, 구조적 물성 및 전계방출 특성 등에 나노튜브 합성시 기판에 인가된 양과 음의 전압이 미치는 영향을 분석하였다. FE-SEM 및 AES 분석을 통하여 먼저, 기판 인가전압의 조절에 의해 CVD내 플라즈마의 밀도 및 분포를 변화시켜 탄소 나노튜브의 직경, 성장밀도, 길이 및 기판과의 수직정렬 등을 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, Raman 분광법 및 전계방출 특성 분석 결과들로부터 기판에의 전압인가가 탄소 원자의 촉매금속 표면으로의 확산 및 흑연면 성장을 위한 벌크(bulk) 확산 등을 제어하여 성장된 탄소 나노튜브의 결정성과 전계방출 특성 등에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 실험적으로 확인하였으며, 상기 물성들에 음과 양의 전압인가가 미치는 효과의 차이점에 대하여 검토하였다. 특히, 기존의 연구 보고들에 의해 명확히 규명되지 않았던 탄소 나노튜브의 성장모델에 대한 기판 인가전압 효과에 대하여, 음의 전압의 경우는 팁 성장모델이 우세하고, 양의 전압이 인가된 경우에는 베이스 성장모델을 따라 나노튜브가 성장됨을 HRTEM 분석 결과를 제시하여 구분하였다. 결론적으로 본 연구를 통하여 탄소 나노튜브의 구조적 물성 및 전계방출 특성 결정에 기판전압 제어 기술이 적용될 수 있다고 사료되며, 이 방법을 이용하여 현재 고휘도 및 고해상도를 요구하는 탄소 나노튜브 마이크로 X-선 전자빔 제작에 관한 연구를 진행 중에 있다.

### 감사의 글

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

### 참 고 문 헌

- [1] J. M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, and N. Weiss, "Carbon nanotube films as electron field emitters," *Carbon*, vol. 40, pp. 1715-1728, 2002.
- [2] V. N. Popov, "Carbon Nanotubes: properties and application", *Mater. Sci. and Eng.*, R 43, pp. 61-102, 2004.
- [3] H. Dai, "Carbon nanotubes: opportunities and challenges", *Surface Science*, vol. 500, pp. 218-241, 2002.
- [4] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, and D. J. Martin, "The biocompatibility of carbon nanotubes", *Science*, vol. 500, pp. 218-241, 2002.
- [5] J. Wang, "Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review", *Electroanalysis*, vol. 17, pp. 7-14, 2005.
- [6] W. I. Milne, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, S. B. Lee, D. G. Hasko, H. Ahmed, O. Groening, P. Legagneux, L. Gangloff, J. P. Schnell, G. Pirio, D. Pribat, M. Castignolles, A. Loiseau, V. Semet, and V. T. Binh, "Electrical and field emission investigation of individual carbon nanotubes from plasma enhanced chemical vapour deposition," *Diamond Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 422-428, 2003.
- [7] W. I. Milne, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, R. Lacerda, P. Legagneux, G. Pirio, V. Semet, and V. T. Binh, "Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave devices", *Current Appl. Phys.*, vol. 4, 513-517, 2004.
- [8] Y. B. Zhang, S. P. Lau, L. Huang, and M. Tanemura, "Carbon nanotubes synthesized by biased thermal chemical vapor deposition as an electron source in an x-ray tube", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, 123115, 2005.
- [9] G. N. Furse, "Field emission in vacuum microelectronics", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 215, pp. 113-134, 2003.
- [10] Y. Avigal and R. Kalish, "Growth of aligned carbon nanotubes by biasing during growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 2291-2293, 2001.
- [11] Q. Yang, C. Xiao, W. Chen, A. K. Singh, T. Asai, and A. Hirose, "Growth mechanism and orientation control of well-aligned carbon nanotubes," *Diamond Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 1482-1487, 2003.
- [12] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes

using plasma enhanced chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 90, pp. 5308-5317, 2001.

[13] Y. Chen, D. T. Shaw, and L. Guo, "Field emission of different oriented carbon nanotubes," Appl. Phys. Lett., vol. 76, pp. 2469-2471, 2000.

[14] K. S. Kim, H. J. Ryu, G. E. Jang, "Vertical growth of multi-walled carbon nanotubes by bias-assisted ICPHFVCVD and their field emission properties," Diamond Relat. Mater., vol. 12, pp. 1717-1722, 2003.

[15] C. L. Tsai and C. F. Chen, "Characterization of bias-controlled carbon nanotubes," Diamond Relat. Mater., vol. 12, pp. 1615-1620, 2003.

[16] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard, and K. Kern, "Scanning field emission from patterned carbon nanotubes films," Appl. Phys. Lett., vol. 76, pp. 2071-2073, 2000.

[17] Y. T. Jang, J. H. Ahn, Y. H. Lee, and B. K. Ju, "Effect of NH<sub>3</sub> and thickness of catalyst on growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition," Chem. Phys. Lett., vol. 372, pp. 745-749, 2003.

[18] S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, C. K. Park, and J. S. Park, "Electron-emission from nano- and micro-crystalline diamond films: the effects of nitrogen and oxygen additives," Thin Solid Films, vol. 447, pp. 212-216, 2003.

[19] Y. T. Feng, S. Z. Deng, J. Chen, and N. S. Xu, "Effect of carbon nanotube structural parameters on field emission properties," Ultramicroscopy, vol. 95, pp. 93-97, 2003.

[20] E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov, V. A. Shustov, and L. A. Chernozatonskii, "Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth," Chem. Phys. Lett., vol. 355, pp. 497-503, 2002.

[21] T. Y. Kim, K. R. Lee, K. Y. Eun, and K. H. Oh, "Carbon nanotube growth enhanced by nitrogen incorporation," Chem. Phys. Lett., vol. 372, pp. 603-607, 2003.

[22] M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, and V. Filip, "Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Optimization of growth parameters," J. Appl. Phys., vol. 90, pp. 1529-1533, 2001.

[23] R. T. K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments," Carbon, vol. 27, pp. 315-323, 1989.

[24] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, "Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon nanotube films," Appl. Phys., vol. A-73, pp. 409-418, 2001.

[25] M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, and H. Yamakawa, "Electron emission properties of carbon nanotubes," Appl. Surf. Sci., vol. 169, pp. 662-665, 2001.

## 저 자 소 개



### 박창균 (朴 昶 均)

1974년 10월 24일생. 1999년 한양대학교 전기공학과 졸업. 2001년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2006년 동 대학원 전자전기제어계측공학과 졸업(박사). 현재 한양대학교 BK21 사업단 핵심분야 미래형 하이브리드카의 핵심 전자부품 개발 사업팀 신진연구인력(박사후 과정).  
TEL : 031-400-4088  
Fax : 031-419-3042  
E-mail : ckpark@hanyang.ac.kr



### 김종필 (金 鍾 弼)

1976년 7월 22일생. 2003년 한양대학교 전자컴퓨터공학부 졸업. 2005년 동 대학원 전자전기제어계측공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기제어계측공학과 박사과정.  
TEL : 031-400-4088  
Fax : 031-419-3042  
E-mail : kjp7607@hotmail.com



### 윤성준 (尹 聖 竣)

1980년 12월 4일생. 2006년 한양대학교 전자컴퓨터공학부 졸업. 현재 동 대학원 전자전기제어계측공학과 석사과정.  
TEL : 031-400-4088  
Fax : 031-419-3042  
E-mail : seagullmax@hanyang.ac.kr



### 박진식 (朴 珍 奭)

1961년 9월 25일생. 1985년 서울대학교 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1993년~1995년 영국 Cambridge 대학 Research fellow. 2004년~2005년 캐나다 British Columbia 대학 방문교수. 1995년~현재 한양대학교 전자컴퓨터공학부 교수.  
TEL : 031-400-5166  
Fax : 031-419-3042  
E-mail : jinsp@hanyang.ac.kr