Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 14, No. 10, pp.850~854, 2001.

논 문 14-10-12

유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구

A Study on the Growth of Carbon Nanotubes Using ICPCVD and Their Field Emission Properties

김광식*, 류호진*, 장건익**
(Kwang-Sik Kim*, Hojin Ryu*, Gun-Eik Jang**)

Abstract

In this study, carbon nanotubes was vertically grown on Ni/Cr-deposited glass substrates by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition using Radio-Frequence(RF) plasma below temperature of 600℃. The grown CNTs shows field emission properties and high quality materials. Turn-on fields and current density showed 5 V/μmand 1.06×10^{-6} A/cm^2, respectively.

Key Words : field emission(F-E), carbon nanotube(CNT), inductively coupled plasma chemical vapor deposition(ICPCVD)

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본 NEC의 Iijima가 arc-discharge를 이용하여 다층의 탄소나노튜브를 발견한 이래로 thermal-decomposition of hydrocarbon, laser-ablation, plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD) 등의 다양한 방법들을 이용하여 탄소나노튜브를 성장 시켰다.[1-4] 탄소는 여러 가지 다양한 형태로 존재하게 되는데 그 중에서도 탄소나노튜브는 물리적, 전기적, 화학적으로 독특한 성질을 가지고 있어[5, 6] 그 응용에 있어서 다양한 분야의 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 탄소나노튜브의 특이한 구조로 인해 field emission display emitter, 반도체 디바이스, electrochemical capacitor 그리고 수소저장 재료 등 다양한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 사용되고 있는 FED의 emitter로써 몰리브덴 tip이나 실리콘 tip의 안정성에 문제가 있어, 탄소나노튜브를 FED의 emitter로 적용해 낮은 전압에서도 높은 전류를 방출시킬 수 있고, 그 안정성이 뛰어나 FEA(field emitter array) 소자로 각광을 받고 있다.[3-10]

이를 이용하여 FED의 emitter로의 탄소나노튜브를 이용하여 제품화하려는 시도가 있으나,[11] 아직 그 응용에서 많은 문제점들을 해결해야 하는 실정에 있다. 그것들은 튜브의 길이와 직경 조절, 그리고 기판 위에 수직으로 성장시키는 기술을 필요로 하고

* : 한국화학연구원 화학소재연구부
(대전시 유성구 장동 100,
Fax : 042-861-4245
E-mail : kskim1311@lycos.co.kr)
** : 충북대학교 공과대학 재료공학과
2001년 6월 29일 접수, 2001년 8월 16일 1차심사완료
2001년 8월 29일 2차심사완료

있으며, 응용에 있어서 상업성을 고려하여 유리 기판 위에 직접 성장시키는 것을 필요로 하기 때문에 저온에서 성장을 시켜야하는 문제점이 있다. 위의 문제점을 해결하기 위하여 현재까지 열 CVD 그리고 플라즈마를 이용한 CVD 등이 많이 연구되고 있다.

1998년 Ren 교수는 plasma-enhanced hot-filament CVD(PEHFCVD)로 666 ℃ 이하에서 유리 기판 위에 수직 배향된 탄소나노튜브를 성장시킨 것을 보고했다.[12] 또한 성장시킨 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상을 위해 PECVD를 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브에서 탄소질 불순물들의 에칭 특성의 차이로 불순물 함량을 줄이고, 성장된 탄소나노튜브 위에 다시 탄소나노튜브를 성장시키는 방법으로 layer-by-layer 증착법이 소개되었다.[12]

본 연구에서는 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 RF 플라즈마로 Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition(ICPCVD)를 이용하여 600 ℃ 이하에서 탄소나노튜브를 수직 배향 성장시켰으며, 성장한 튜브로 Field-Emission(F-E) 특성을 평가하였다. 평가에 있어서 SEM과 TEM, 그리고 Raman을 이용하여 튜브의 형태학적 분광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 사용된 ICPCVD법에 의해 탄소나노튜브를 성장시키는 실험장치이다.

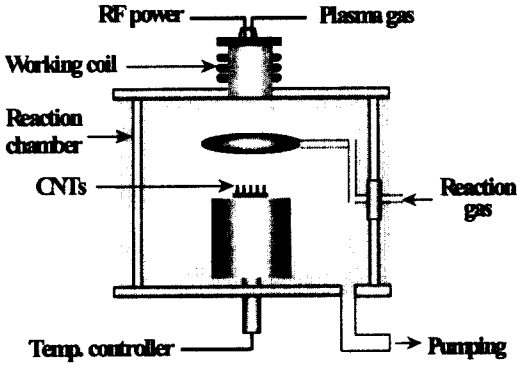

그림 1. 탄소나노튜브 성장에 이용되는 ICPCVD 장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of ICPCVD using growing carbon nanotubes.

ICPCVD의 특징은 RF 플라즈마를 이용하여 고밀도 플라즈마를 발생시킬 수 있지만 탄소나노튜브의 성장 시 가스의 혼합주입에 의한 유전체 튜브 내면에 도전성 불순물이 생성하는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이들 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 원료가스와 촉매가스를 분리하여 주입시킬 수 있고 저온에서 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있는 ICPCVD 장치를 설계 제작하였다.

탄소나노튜브는 전처리 한 유리 기판 위에 RF magnetron sputtering으로 Ni층을 100~500 Å 두께로 증착시켜 기판을 제조하였고, 이 기판을 그림 1의 장비에 장착하여 탄소나노튜브를 성장 시켰다. 탄소나노튜브의 성장 시 기판을 에칭하기 전 챔버의 초기진공은 10^{-6} torr를 유지하였으며, 촉매층의 에칭과 탄소나노튜브를 성장을 시키기 위해 기판의 온도를 500 ~ 600 ℃로 가열하였다. 기판의 온도가 600 ℃이하로 유지될 때 기판을 에칭하기 위해 100 ~ 120 sccm의 NH_3를 주입시키고 1~3 torr의 일정한 압력에서 100 ~ 200 W의 RF power로 플라즈마를 발생시켜 1 ~ 10분간 처리하였다. 에칭한 기판 위에 C_2H_2와 NH_3를 1 : 1에서 1 : 10의 적정비율로 분리 주입하고 챔버 내에서 혼합한 후에 200 W 이하의 RF 플라즈마를 발생시켜 1 ~ 10 torr에서 30분간 600 ℃ 이하에서 탄소나노튜브를 성장 시켰다.

SEM(XL 30S FEG, Pilips)과 TEM(Carlzeiss EM 109) 관찰을 통해 성장시킨 탄소나노튜브의 형태학적 조사를 실시하였고, Raman spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 분광학적 특성을 조사하였고, F-E 특성평가는 Keithely 248과 Multimeter 2000으로 구성한 시스템에서 측정하였다. F-E 측정은 두께 200 ㎛의 spacer를 사용하여, 5 ~ 7 $\times 10^{-6}$ torr의 진공챔버 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

ICPCVD를 이용해 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진과 TEM 사진은 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 SEM 사진은 NH_3로 전처리를 하고 C_2H_2와 NH_3를 혼합 주입시켜 성장시킨 탄소나노튜브를 나타낸 것이다. 성장된 탄소나노튜브의 직경은 약 100 nm로 균일하고, 튜브의 길이는 약 5 ㎛로 비교적 균일한 것을 알 수 있다. 튜브의 성장형태는 수직으로 배향되어 성장되었고, 탄소나노튜브 이외의 불순물의 함량이 적은 것을 알 수 있다. 그림 2(b)는 ICPCVD를 이용해 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사

진을 나타낸 것이다, 이 시료는 내부가 비어 있는 튜브로 다층으로 구성되어 있으며 튜브의 내부 직경은 약 20 nm이고, 외부 직경은 약 40 nm로 관찰되었다.

성장된 튜브 끝에는 연속적인 탄소나노튜브의 합성과정 중에 탄소성분들이 튜브형태로 성장하면서 촉매로 사용된 Ni 입자를 상부로 밀어내며 나타난 촉매 금속의 tip이 존재하는 것이 확인되었다.[13,14]

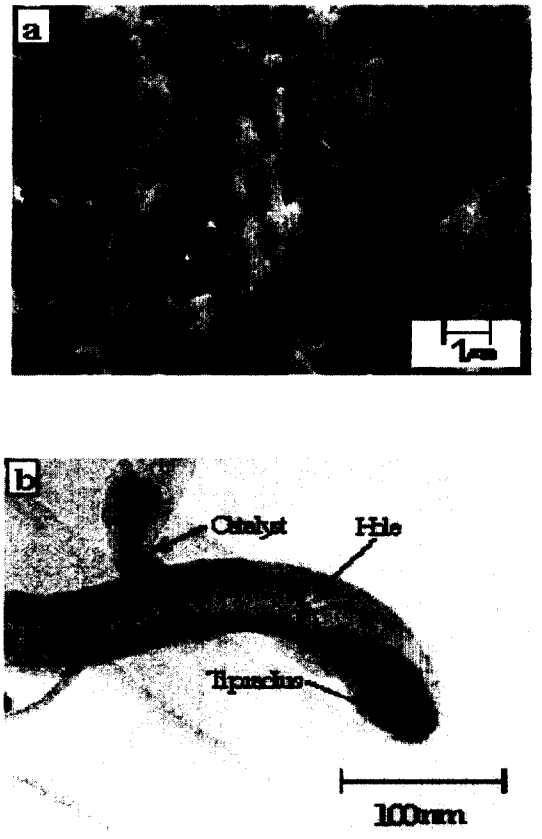

그림 2. ICPCVD로 성장시킨 탄소나노튜브의 사진 (a) 수직적으로 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진, (b) 속이 빈 구조의 팁 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진.

Fig. 2. Images of carbon nanotubes grown by ICPCVD : (a) SEM image of vertically aligned CNTs, b) TEM image of tip grown CNTs(hollow structure).

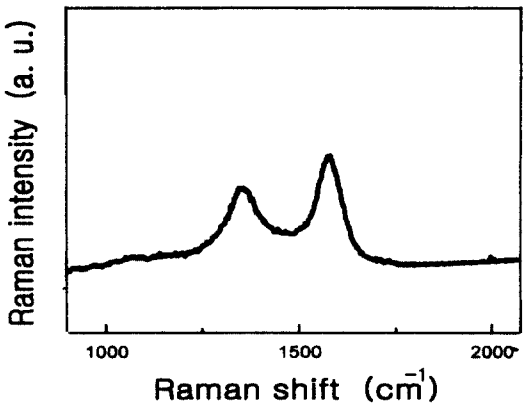

그림 3. ICPCVD장치를 이용하여 성장시킨 탄소나노튜브의 Raman spectrum.

Fig. 3. Raman spectrum of grown carbon nanotubes by ICPCVD.

그림 3에는 합성한 탄소나노튜브의 Raman spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 1581cm^{-1}(G band)의 영역에서는 탄소나노튜브에 해당하는 강한 피크가 나타나고, 1356cm^{-1}(D band)의 영역에서는 탄소나노튜브 이외의 탄소질 불순물들에 해당하는 피크가 나타나게 된다.[15, 16]

이들 피크로부터 본 실험에서 성장한 탄소나노튜브는 비교적 적은 불순물을 포함하고 있기 때문에 1356cm^{-1}에서 강도가 약한 피크가 나타난 것으로 사료된다. 성장한 탄소나노튜브의 실용화를 위해서는 탄소나노튜브의 성장과 동시에 생성되는 탄소성분 불순물들의 제거 할 수 있는 정제 기술이 요구되어 최근 많은 연구자들에 의한 연구 결과들이 보고되어 있다.[17, 18] 특히 정제과정 중에 탄소나노튜브 이외의 불순물만 제거하는 정제기술의 개발이 확립되어야 할 것이다.

탄소나노튜브의 전계방출의 특성을 조사하기 위해 200 ㎛ spacer를 이용하여 측정한 탄소나노튜브의 I-V 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4 내부에 있는 그래프는 전계방출 이론의 Fowler-Nordheim 식으로부터 얻어진 Fowler-Nordheim plot을 나타낸 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 아

래의 식으로 표현된다. 인가된 전계와 방출되는 양과의 관계는

$$I \propto (F^2/\phi)\exp(B^{3/2}/F) \quad (1)$$

식 (1)과 같이 주어진다.

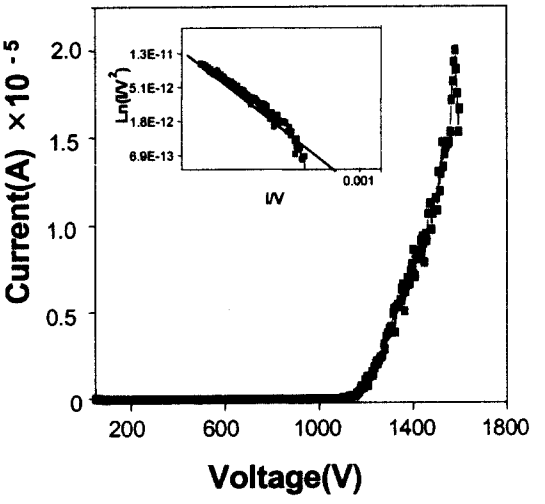

그림 4. ICPCVD를 이용해 성장시킨 탄소나노튜브의 전류-전압 특성곡선(spacer : 200㎛). 내부 그래프는 Fowler-Nordheim plot.

Fig. 4. I-V curve of grown carbon nanotube by ICPCVD(spacer : 200㎛). The inset is a linear fit of a Fowler-Nordheim plot.

여기서, ϕ는 일함수, I 는 방출 전류, B는 전계증폭 인자를 그리고 F는 방출면 emitter에서 전압을 나타낸다.[19, 20]

이와 같은 과정을 통하여 얻어진 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 전류가 방출되는 turn-on field가 약 5 V/㎛이고 그 대역의 전류밀도는 1.06×10^{-6} A/cm^2 정도로 평가되었다. I-V 특성평가로 저항이 있는 재료들이 가지고 있는 ohmic 효과에 대한 탄소나노튜브의 ohmic 저항성에 반대하는 ohmic 거동을 하고 있으며,[21] Fowler-Nordheim의 전계방출 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프의 곡선의 형태는 직선의 형태를 나타나게 되는데, 이 결과로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 직선에서 약간 벗어난 형태로 나타난 것을 알 수 있다. 따라서 성장된탄소나노튜브는 Fowler-Nordheim의 전계방출 이론을 따르고 있으며, 전계방출에 적합한 재료라 고려되고, 그 구조나 성장된 형태로 보아 전계방출 emitter로의 적용이 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 플라즈마를 이용한 ICPCVD로 Ni/Cr 촉매층이 증착된 유리 기판 위에 600 ℃ 이하의 온도에서 다층 탄소나노튜브를 성장시켰다. 성장된 탄소나노튜브는 수직으로 배향되었으며 촉매층이 tip 성장된 형태를 가지고 있는 것으로 확인되었고, Raman 결과로부터 본 실험에서 합성한 탄소나노튜브는 비교적 적은 불순물을 포함하고 있기 때문에 1356cm^{-1}에서 강도가 약한 피크가 나타났다. 성장된 탄소나노튜브의 전계방출 특성은 전류가 방출되는 turn-on field가 약 5 V/㎛이고 그 대역에서의 전류밀도는 1.06×10^{-6} A/cm^{2}로 나타났다. I-V 그래프를 통해 성장된 탄소나노튜브는 ohmic 거동을 하고 있으며, 곡선은 직선에서 약간 벗어난 형태를 띄고 있으나 Fowler-Nordheim 의 전계방출 이론에 따르고 있음을 확인 할 수 있었다. 최근 탄소나노 튜브의 전계방출 emitter로의 적용이 각광 받고 있으며, 탄소나노튜브의 다양한 산업적 응용도 활발히 연구가 진행되고 있다.

참고 문헌

[1] S. Iijima, "Helical microtubles of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, pp.56-57, 1991.

[2] T. Baird, J. R. Frayer and B. Grant, "Structure of fibrous carbon", Nature, Vol. 233, pp.329-330, 1971.

[3] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass", Science, 282, pp.1105-1107, 1998.

[4] S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo and Y.Saito, "Carbon nanotube FED element", SID' 98 Digest, pp.1052-1055, 1998.

[5] 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노튜브의 전자구조", 전기전자재료학회논문지, 13권

5호, pp.13-21, 2000.

[6] 김동호, "탄소나노튜브의 전자적물성", 전기전자재료학회논문지, 13권 5호, pp.29-38, 2000.

[7] 최원봉, 이내성, 김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 전기전자재료학회논문지, 13권 5호, pp. 44-48, 2000.

[8] E. Frackowiak, F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", Carbon, Vol. 39, Issue 6, pp. 937-950, 2001.

[9] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C Yu, N-G Kim, T. Frauenheim and Y. H. Lee, "Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes ",Synthetic Metals, Vol. 113, Issue 3, pp. 209-216, 2000.

[10] J. M. Bonard, J. P.Salvetat, T. Stokli, W. A. Heer, L. Forro, and A. Chatelain, "Fiedl emission from single wall carbon nanotube films", Appl. Phys. Lett., 73, pp.918-920, 1998.

[11] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, "Field Emissiom from carbon nanotubes for displays", Diamond relat. Mater. 9, pp.1184 -1189, 2000.

[12] S. J. Chung, S. H. Lim, J. Jang, "Field emission from carbon nanotubes grown by layer-by-layer deposition method using plasma chemical vapor deposition", Thin Solid Films. 383, pp.73-77, 2001.

[13] J. H. Han, B-S Moon, W. S. Young, J-B. Yoo, C-Y. Park, "Growth characteristics of carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition", Surf. Coat. Tech. 131, pp.93-97, 2000.

[14] Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli, M.-B. Yu, "Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assited CVD", J. Phys. Chem. solids, 1179-1183, 2000.

[15] Alvarez, L.; Guillard, T. Sauvajol, J.L.; Flam ant, G.; Laplaze, D, "Solar production of single-wall carbon nanotubes: growth mechanisms studied by electron microscopy and Raman spectroscopy", Appl. Phys. Lett A: Materials Science and Processing, Vol. 70, Issue 2, pp.169-173, 2000.

[16] M. Lamy De La Chapelle, C. Stephan, T. P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, L. Alvarez, D. Laplaze, E. Munoz, A. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, G. F. De La Fuente, T. Guillard and G. Flamant, "Raman characterization of single walled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites", Synthetic Metals, Vol. 103, Issues 1-3, pp. 2510-2512, 1999.

[17] F. Li, H. M. Cheng, Y. T. Xing, P. H. Tan and G. Su "Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of hydrocarbons" Carbon, Vol. 38, Issue 14, pp. 2041-2045, 2000.

[18] Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D-C Chung, D. J. B, K. H. An, S. C. Lim, X. Y. Zhu and Y. H. Lee, "High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing" ,Carbon, Vol. 39, Issue 5, , pp. 655-661, 2001.

[19] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, "Large current density from carbon nanotube field emitters", Appl. Phys. Lett. 75, No. 6, pp. 873-875, 1999.

[20] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R.Krauss, "Field emission from nanotube bundle emitters at low field", Appl. Phys. Lett, Vol. 70, pp. 3308-3310, 1997.

[21] R. Schetesser, R. Cllazo, C. Bower, O. Zhou and Z. Sitar, "Energy distribution of field emitted electrons from carbon nanotubes", Dia m. Relat. Mater. Vol. 9, pp.1201-1204, 2000.