

# 플라즈마 화학 기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 분석 및 전계방출 특성

오정근, 주병권\*, 김남수

충북대학교, 한국과학기술연구원\*

## Field Emission Characteristics and Growth Analysis of Carbon Nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition

Jung-Keun Oh, Byeong-Kwon Ju\*, and Nam-Soo Kim

Chungbuk National Uni, KIST\*

### Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) are grown by using Co catalyst metal. CNTs fabricated by PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) method are studied in terms of surface reaction and surface structure by TEM and Raman analysing method and are analysed in its electrical field emission characteristics with variation of space between anode and cathode. Acetylene( $C_2H_2$ ) gas is used as the carbon source, while ammonia and hydrogen gas are used as catalyst and dilution gas. The CNTs grown by hydrogen( $H_2$ ) gas plasma indicates better vertical alignment, lower temperature process and longer tip, compared to that grown by ammonia( $NH_3$ ) gas plasma. The CNTs fabricated with Co(cobalt) catalyst metal and PECVD method show the multiwall structure in mid-circle type in tip-end and the inner vacancy of 10nm. Emission properties of CNTs indicate the turn-on field to be  $2.6 V/\mu m$ . We suggest that CNTs can be possibly applied to the emitter tip of FEDs and high brightness flat lamp because of low temperature CNTs growth, low turn-on field.

**Key Words** : Carbon nanotubes, PECVD, Field Emission, Co catalyst metal,  $H_2$

### 1. 서론

1991년 NEC의 부설 연구소의 Iijima박사에 의해 발견된 Carbon nanotubes(CNTs)는[1] 직경과 성장각도에 따라 도체와 반도체의 전기적 특성을 보이며, 탄소사이의 강한 결합에 의한 기계적 특성에 따른 고강도 복합재료와 반도체 소자, 고용량 2차 전지, 화학센서, 전계방출 디스플레이등 차세대 신소재로써 많이 연구되고 있다[2-4]. 탄소나노튜브의 전계방출 연구는 1995년 De Herr이 처음으로 높은 aspect ratio(직경대 직경비)의 장점을 이용하여, 전자방출 효율이 높고, 열방출특성 및 전기전도도가 우수한 전계방출 응용성을 발표한 이래로

계속 많은 연구가 이루어지고 있다[5-6].

본 연구는 PECVD장비로 촉매금속(Co)을 사용하여 탄소나노튜브를 성장하였다. 탄소나노튜브를 FED(field emission display)로 응용하기 위하여, 디스플레이용으로 많이 사용하는 soda lime glass의 변형온도인  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서의 저온성장과 수직 성장 측면에 연구의 중점을 두었다. 연구변수로는 촉매금속(Co)의 두께, 성장 속도, DC-bias 인가전압, dilution gas인  $NH_3$ ,  $H_2$  gas plasma를 비교분석을 이용하였으며, 이를 통해서 탄소나노튜브의 구조 및 성장특성과 전계방출 특성을 조사해 보고자한다.

## 2. 실험

탄소나노튜브를 성장시키기 위해서는 촉매금속을 에칭에 의해 나노 dot화하는 전처리단계와 carbon source gas의 주입에 따른 성장 단계가 있다. 위의 표 1에 대한 탄소나노튜브 성장은 다음과 같다.

표 1. 촉매금속(Co) 전처리 & 탄소나노튜브의 성장 조건

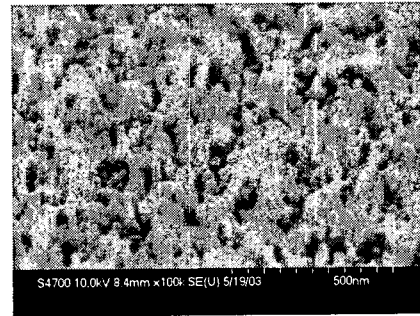
Co catalyst metal Pretreatment	
Co thin film thickness	5~40 Å
NH <sub>3</sub> or H <sub>2</sub> flow rate	90 sccm
Ar flow rate	20 sccm
RF Power	200 W
DC-bias power	18 W (600 V, 0.03 mA)
Substrate temperature	600~450 °C
Pretreatment time	30 min
Carbon nanotubes growth	
Mixing rate (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> or C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> )	1:3 (30:90) , 1:2 (45:90)
Grow temperature	600~450 °C
Base pressure	2 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Working pressure	3 × 10 <sup>2</sup> Torr
Grow time	5~10 min
Rf generator와 기판의 거리	3 cm

탄소나노튜브의 형상과 성장을 확인하기 위해 SEM(scanning electron microscope:Hitachi S-4300SE)으로 관찰하였으며, 결정성과 형성은 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy:JEM-3000F)을 이용하여 분석하였고, Raman spectroscopy(FTS-60)로 결합 특성과 불순물 함유정도를 확인하였다.

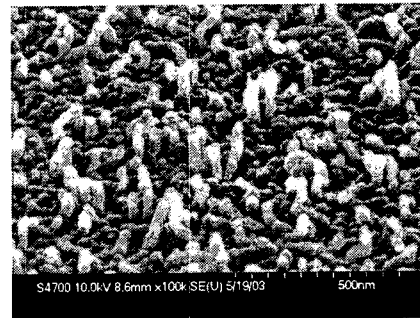
전계방출 특성을 측정하기 위하여 Cathode plate 은 active area (1.84 × 1.84 cm : 1-inch) 내에 탄소나노튜브를 성장한 wafer를 사용하였으며, Anode plate는 ITO (Indium Tin Oxide)로 코팅된 soda lime glass를 사용하여 ITO 전극 및 active area를 형성시켰고, 그 위에 ZnS green 형광체를 증착 시킨 후 burn out 공정을 실시하였다. 전계방출 측정은 vacuum chamber 내에 10<sup>-6</sup> Torr의 압력 하에서 anode와 cathode의 gap을 300-700 μm 변화하여 전류-전압특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

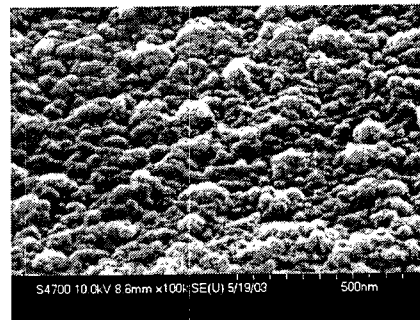
PECVD에 의한 탄소나노튜브 성장은 촉매금속의 두께에 의한 나노 seed형성, 온도, dilution gas에 의한 plasma 선택 및 source gas와의 비율 등에 영향을 미친다.



(a)



(b)



(c)

그림 1. 촉매금속 두께에 따른 탄소나노튜브 성장 비교 (a) 5 Å (b) 15 Å (c) 40 Å.

그림 1은 촉매금속(Co)의 두께를 5~40 Å까지 변화시켜 탄소나노튜브의 성장을 조사하였다. 두께가 얇을수록 탄소나노튜브의 밀도가 증가한 것을 보여준다. 이는 전처리단계에서 촉매금속의 두께가 얇을 경우는 H<sub>2</sub>에 의한 에칭에 의해 나노 seed가 잘 형성되었고, 두께가 두꺼울수록 나노 seed의 미형성으로 탄소나노튜브가 잘 성장하지 않았기 때문으로 사료된다.

그림 2, 3, 4에서는 희석가스(dilution gas)로 H<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub> gas plasma를 사용했을 때의 탄소나노튜브 성장변화를 조사하였다.

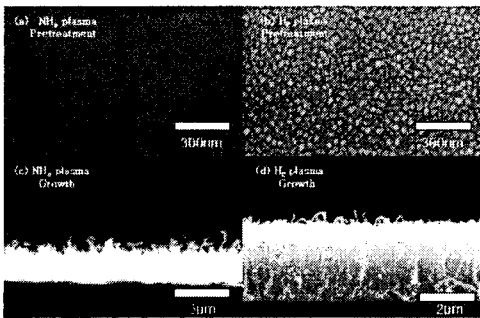


그림 2. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> gas에 따른 전처리 및 탄소나노튜브 성장.

그림 2(a)와 2(b)는 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub> gas plasma에 따른 전처리로 H<sub>2</sub> gas를 사용했을 경우가 etching에 따른 나노 seed가 잘 형성됨을 보여주었으며, 이에 따른 탄소나노튜브 성장인 그림 2(c), 2(d)에서도 나노 seed가 잘 형성된 H<sub>2</sub> gas가 수직성장이 잘 되었음을 보여 주었다.

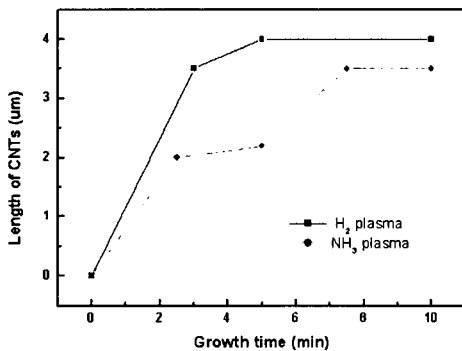


그림 3. 탄소나노튜브의 성장 시간 Vs 성장 길이.

그림 3에서는 위의 H<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub> gas plasma의 비교로, 시간에 따른 탄소나노튜브 성장길이의 변화를 보여주고 있다. 탄소나노튜브 성장은 시간이 증가함에 따라 포화된 길이를 나타내고, 시간에 따라 선형적으로 계속 증가하지 않음을 의미한다. 이는 탄소나노튜브가 성장하면서 source gas가 촉매금속에 도달하는 비율이 감소하기 때문이다.

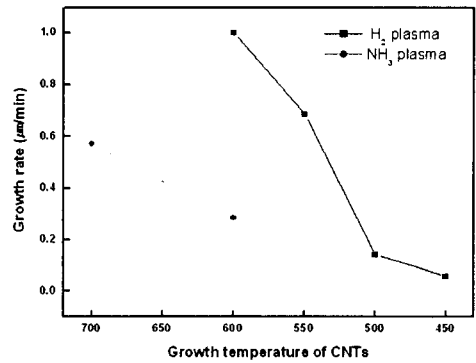


그림 4. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> gas plasma에서 탄소나노튜브 성장온도에 따른 성장률.

그림 4에서는 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub> gas plasma의 탄소나노튜브 성장 온도에 따른 성장률을 보여주고 있다. 두 Gas가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향으로 NH<sub>3</sub>를 사용했을 경우에는 600 °C까지 탄소나노튜브가 성장되었지만, H<sub>2</sub>의 경우에는 450 °C이하까지 성장이 가능하였다. 위의 실험결과에서, NH<sub>3</sub>보다 H<sub>2</sub>를 사용하였을 경우에 탄소나노튜브의 길이가 길고, 작은, 수직성장이 가능하였다

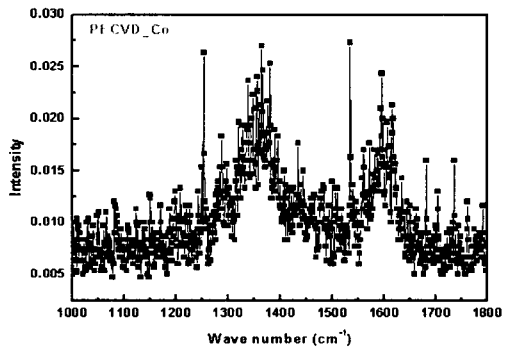


그림 5. 탄소나노튜브의 라만 스펙트라.

그림 5은 합성된 탄소나노튜브의 구조적 특성을 분석하기 위한 FT(Fourier Transformed)-Raman spectrum이다. 탄소질 불순물에 해당하는 구조적 결함이 있는  $1350\text{ cm}^{-1}$  부근에서 graphite disorder에 의한 D peak가, 탄소나노튜브에 해당되는  $1580\text{ cm}^{-1}$  부근에서 graphite에 의한 G peak가 나타났다. 따라서 본 실험에서 성장시킨 탄소나노튜브는 불순물들이 다소 포함되어 있긴 하나, 잘 생성된 탄소나노튜브임을 알 수 있다.

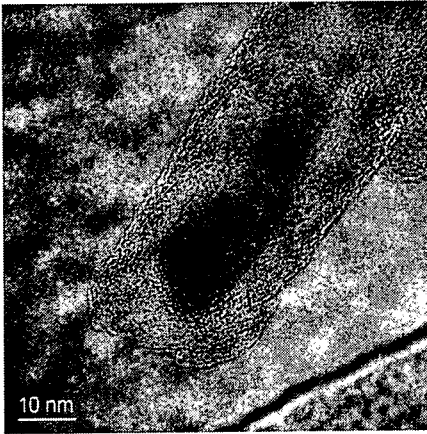


그림 6. 탄소나노튜브 팁 부분의 TEM 이미지.

그림 6은 생성된 탄소나노튜브의 구조를 분석하기 위하여 TEM을 관찰하였다. 성장된 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중벽나노튜브(multiwall nanotubes)의 구조와, 성장 핵인 촉매금속(Co)이 탄소나노튜브의 끝 부분에 존재하는 것으로 보아 성장원리 중 tip growth model임을 확인할 수 있다. 탄소나노튜브의 직경은 일정하게 30 nm를 유지하며, 중간에 10 nm의 빈 공간이 있다. 촉매금속의 Grain size는 15 nm 크기를 보여주고 있다.

탄소나노튜브의 전계 방출 특성은 space gap(spacer)의 길이를 변화시켜, 방출전류 및 turn-on 전압을 조사하였다. 그림 7와 같이, spacer간격이 300  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 700  $\mu\text{m}$ 일 때 turn-on field는 각각 2.78  $\text{V}/\mu\text{m}$ , 2.86  $\text{V}/\mu\text{m}$ , 2.6  $\text{V}/\mu\text{m}$ 가 나왔으며, 방출전류는 직선영역이 존재하는 것으로 보아, Fowler-Nordheim 전류임을 확인하였다[7].

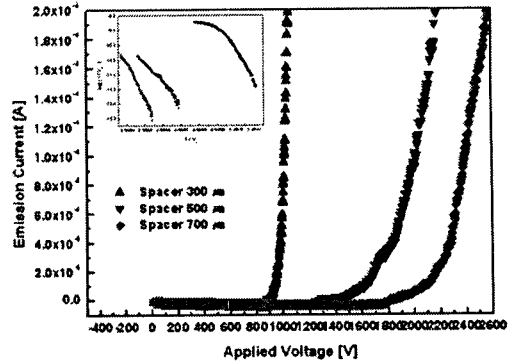


그림 7. 탄소나노튜브의 전계 방출 특성.

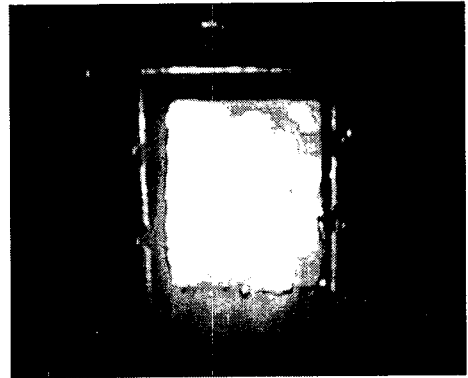


그림 8. 탄소나노튜브의 전계방출 모습.

그림 8에서는 탄소나노튜브의 전계 방출 이미지를 보여주고 있으며, 현재 탄소나노튜브의 FED적용에 따른 문제점으로 전계 방출의 균일성을 들 수 있다. 이러한 전계 방출 균일성에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 탄소나노튜브의 분포, 균일한 길이, 직경, 기판간의 접촉저항, 튜브 끝의 형상에 의한 영향이라고 사료된다[8].

#### 4. 결론

탄소나노튜브는 PECVD장비에 의해 합성했으며, CNTs-FED에 응용하기 위하여, 촉매금속(Co)의 두께, 성장속도, DC-bias, dilution gas를 이용한  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  gas plasma 비교하였다. 탄소나노튜브의 성장은 촉매 층의 두께가 얇을수록,  $\text{NH}_3$  보다  $\text{H}_2$  gas plasma로 성장하였을 때 탄소나노튜브의 직경

과 수율은 이에 비례하여 증가하였으며, 저온(450 °C 이하), 수직성장이 가능하였다. TEM 분석 결과 탄소나노튜브는 30 nm의 직경과, 중간에 10nm의 빈 MWNT(Multi-wall nanotubes)였으며, 끝 부분에는 Co tip의 15 nm 크기를 갖는 Tip growth model 방식으로 성장한 것임을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 방출전류의 특성은 spacer를 변화시켜 조사하였으며, turn on field는 2.6 V/ $\mu$ m와 FN plot에서는 일직선의 형태를 보여주고 있다. PECVD 방법에 의한 탄소나노튜브는 우수한 전기적 특성 즉 높은 방출전류 및 낮은 turn-on전압 특성 및 전계 방출의 균일성(uniformity)을 보여주고 있다. 이와 같은 실험에 의한 성장 및 전계 방출 특성은 고휘도 광원으로서 얇고 가벼우며 저소비전력을 갖는 차세대 평판 디스플레이로서의 가능할 것으로 사료된다.

### 참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] Shoushan Fan, Michael G. Chapline, Nathan R. Franklin, Thomas W. Tomblor, Alan M. Cassell, and Hongjie Dai, "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties", Science, Vol. 283, p. 512, 1999.
- [3] Fuminori Ito, Yoshinori Tomihari, Yuko Okada, Kazuo Konuma, Akihiko Okamoto, "Carbon-nanotube-based triode-field-emission displays using gated emitter structure", IEEE, Vol. 22, p. 426, 2001.
- [4] Philip G. Collins, Michael S. Arnold, and Phaedon Avouris, "Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown", Science, Vol. 292, p. 706, 2001.
- [5] Walt A, de Heer, A.chatelain and D.Ugarte, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source", Science, Vol. 270, p. 1179, 1995.
- [6] 최원봉, 이내성, 김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 전기전자재료학회, 13권, 5호, p. 44, 2000.
- [7] R. H. Fowler and D. L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields". Proc. R.

Soc. London, Ser. A119, p. 173, 1928.

- [8] D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, S. Liu, T. Sakurai, E. G. Wang, "Universal field-emission model for carbon nanotubes on a metal tip", Appl. phys. Lett, Vol. 80, No. 3, p. 506, 2002.