

CNT 성장시 Ni 및 Co 촉매의 조성비에 따른 CNT-W 팁의 전계방출 특성 분석

김 원, 윤성준, 김영광, 김종필, 박창균, 박진석
한양대학교 전자전기제어계측공학과

Field emission properties of CNT-W tips as a function of the composition ratio of Ni and Co catalysts in CNT growth

Won Kim, Sung-Jun Yun, Young-Kwang Kim, Jong-Pil Kim, Chang-Kyun Park, Jin-Seok Park
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Carbon nanotubes (CNTs) are directly grown on W-tips at 700°C using an ICP-CVD method. Sharpening of W-tip is done by electrochemical etch and their diameters are limited to range from 3μm to 5μm. Catalysts for CNTs growth are formed by RF and DC co-sputtering systems using Ni and Co. The composition ratio of Ni and Co has been evaluated by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The micro-images of CNTs are monitored by field emission scanning electron microscope (FESEM). It is observed from Raman study that the intensity of the D-peak is increased by increasing the amount of Co catalyst. Furthermore, the measurement of field emission properties of CNTs show that the CNT grown on a single Co catalyst possess the greatest performance such as $V_{th}=1,115V$ and $I_{max}=164\mu A$.

[표1] 촉매의 조성비에 따른 스퍼터링 전력 조건

Sample ID	Catalyst material	Sputtering power
A	Ni	RF 60W
B	Ni	RF 60W
	Co	DC 30W
C	Ni	RF 60W
	Co	DC 90W
D	Co	RF 50W

1. 서론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, 이하 CNT)는 우수한 기계적 특성 및 화학적 안정성, 그리고 뛰어난 전계방출 특성 등으로 인해 여러 분야에서 응용이 높아 최근 활발한 연구가 진행되고 있다.[1] 특히 CNT가 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 극대화 시키고, 진공 내에서의 이온 충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문에 전계방출 소자로서의 CNT 응용은 매우 구체화 되고 있다. 최근 고휘도 마이크로빔 X-선원, 초고분해능 전자현미경 등 고휘도 전자빔원에 탄소 나노튜브의 응용이 시도되고 있다.[2]

CNT의 물성은 성장시 이용되는 촉매에 따라 크게 좌우된다[3]. 촉매의 종류는 전이금속인 Co, Fe과 Ni등이 이용되지만, 두 가지 촉매를 동시 증착하여 성장된 CNT의 물성에 관한 연구는 미흡하다. 따라서 본 연구에서는 텅스텐(W) 팁 위에 스퍼터의 전력조절을 통하여 촉매막막(Ni, Co)의 조성비를 변화시켜 증착시킨 후 유도 결합 플라즈마 화학기상증착 방법(inductively-coupled plasma chemical vapor deposition, ICP-CVD)으로 탄소 나노튜브를 직접 성장시켰다. 성장된 탄소 나노튜브는 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM, JSM-6330F, JEOL) 및 Raman 분광법(Raman spectroscopy, T64000, Jobin Yvon)을 통하여 구조적 물성을 분석하고, 전계방출 특성을 평가 후, 촉매의 조성비가 CNT의 구조적 물성과 전계방출 특성에 미치는 상관관계를 규명하였다.

2. 본론

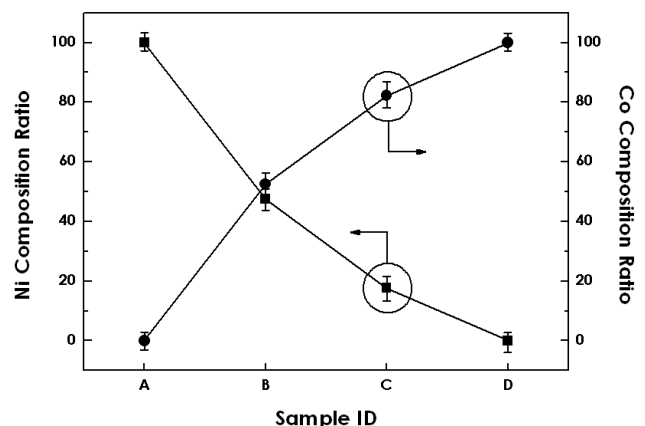
2.1 실험방법

표1은 촉매막막의 스퍼터링 전력의 실험조건이다. 먼저, 지름이 250μm인 텅스텐 와이어를 1 mol/L KOH용액에 넣고, 텅스텐 와이어와 Pt전극 사이에 20V(DC)를 가해주는 전기화학식각법으로 제작(정점 3~5μm)한 W-팁 위에 마그네트론(magnetron) 스퍼터(sputter)를 이용하여, 표 1의 조건에 따라 촉매막막을 증착(Ar atmosphere, 5mTorr, 5min, RT)하였다. CNT를 성장시키기 전, NH₃ 플라즈마를 이용하여 촉매막막 표면을 10분간 식각 처리 한 후 ICP-CVD 장치를 이용하여 400mTorr (C₂H₂/NH₃ = 200/125), 700°C에서 RF전력 200W를 인가하여 10분간 CNT를 성장 시켰다. 성장된 CNT의 표면영상과 미세구조는 주사전자현미경을 통해 분석하였다. 또한 Raman 분광법을 이용하여 탄소나노 튜브의 결정성을 분석하였으며, CNT-W팁의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A)를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하였고, Fowler-Nordheim식을 이용하여 이를 도식화 한 후, CNT의 구조적 물성이 전계방출 특성에 미치는 상관관계를 도출하였다.

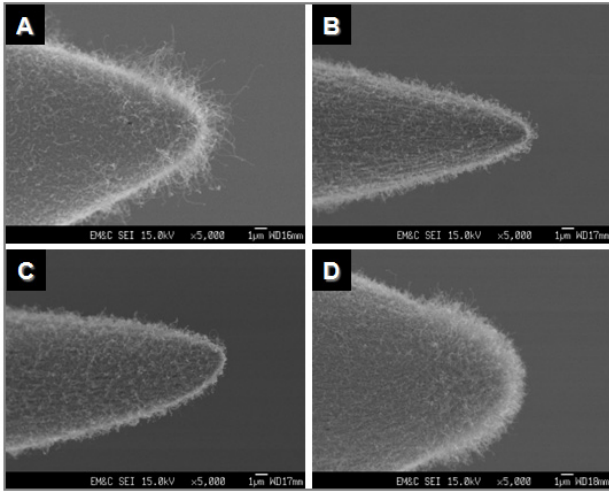
2.2 결과 및 고찰

표1의 실험 조건에 따른 조성비 변화는 그림1에 나타내었다. 촉매의 조성비는 energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS, Oxford)를 이용하여 분석하였다. 시편 A와 D는 각각 Ni과 Co의 양이 100%로 나타났고, 시편 B와 C는 Ni와 Co의 비율이 약 5:5, 2:8로 나타났다. 시편 B의 경우에 Co타겟의 공급 전력이 Ni의 절반임에도 불구하고, 조성비는 비슷하게 나타났다. 이는 일반적으로 RF 스퍼터링의 증착율(deposition rate)이 DC 스퍼터링의 증착율보다 낮기 때문인 것으로 사료된다.

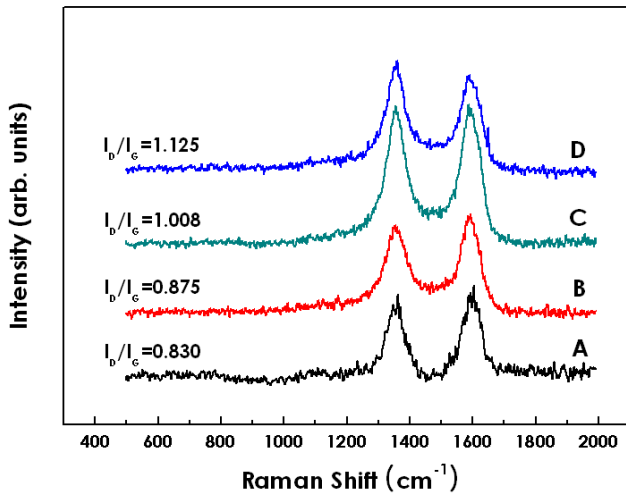
그림2는 촉매를 증착 시킨 다음, NH₃ 플라즈마 식각 후 W-팁 위에 직접 성장시킨 탄소 나노튜브의 SEM 사진이다. Ni 촉매를 이용하여 성장시킨 탄소 나노튜브(시편 A)는 Co와 Ni 촉매를 동시 증착하여 성장시킨 탄소 나노튜브(시편 B, C)보다 상대적으로 길이가 길고, 조밀성이 떨어졌다. 반면에 Co 촉매를 이용한 탄소 나노튜브(시편 D)는 길이가 짧지만 조밀하게 성장되었다. 일반적으로 CVD공정을 통하여 합성된 탄소 나노튜브의 직경 및 밀도는 전처리 혹은 합성시 나노촉매입자(nanosized catalytic particles)의 크기에 의해 크게 좌우되며, 일반적으로 입자가 작을 경우 탄소 나노튜브의 직경은 감소하고, 성장 길이는 증가한다. 또한 결정성이 향상된다고 보고되었다.[4] 탄소 나노튜브 합성시 촉매막막의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion)가 기판에 비해 크고, 이로 인해 고열에 응집화(agglutination)현상이 뚜렷하여, 수~수십nm크기를 갖는 입자로 조각난 후, 그 입자를 통하여 탄소 나노튜브가 성장된다. Ni보다 열팽창계수가 작은 Co가 식각공정에서 작은 촉매 입자를 형성해서 CNT가



[그림1] 스퍼터링 전력에 따른 Ni 및 Co의 조성비의 변화



[그림2] 촉매의 조성비에 따른 CNT-W 팁의 FESEM 사진

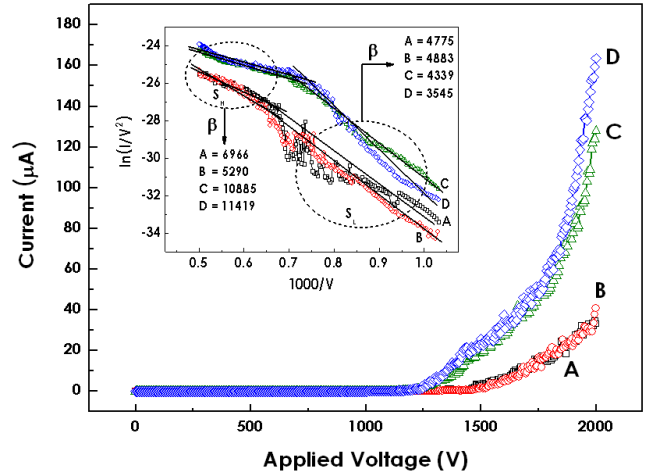


[그림3] 촉매의 조성비에 따른 CNT의 Raman 스펙트럼 및 ID/IG 변화

길게 성장되는 것으로 보고되고 있다.[5] 하지만, 본 연구에서 수행된 결과는 같은 전처리 및 합성 조건에서 Ni 촉매 위에 성장된 CNT(그림 2의 A)가 가장 길게 성장한 것을 알 수 있는데, 이는 Ni촉매가 열 팽창 계수는 크지만 촉매의 증착 조건상 촉매의 양이 가장 적기 때문에 식각공정시 Ni 촉매 입자가 가장 작게 형성된 것으로 사료된다.

촉매의 조성비에 따라 성장된 탄소 나노튜브의 탄소 결정질(crystal quality)의 변화를 분석하기 위해 Raman 분광법을 수행하였고, 이를 그림 3에 나타내었다. 일반적으로 탄소 나노튜브의 Raman 피크(peak)는 주요하게 1580cm⁻¹ 부근에서 결정화된 흑연피크, 즉 탄소 나노튜브에 해당하는 G-피크와 1350cm⁻¹ 부근에서 탄소질 불순물의 형태를 나타내는 D-피크가 나타난다. D-피크의 강도가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 증가하고, 결정성이 감소한다. 따라서 이 두 피크의 강도비(intensity ratio, I_D/I_G)를 이용하여 CNT의 결정성을 평가할 수 있으며, 강도비가 작을수록 CNT의 결정성은 향상된다.[6] 그림3에 결과에서 Ni 촉매 비율이 높아질수록 강도비가 낮아짐을 알 수 있다. Ni 단일 촉매 위에서 성장된 CNT의 결정성이 가장 우수하였는데, 이는 그림 2에 나타난 것처럼 CNT의 길이가 길게 성장된 결과와 일치함을 알 수 있다.

그림4는 촉매 조성비에 따라 성장된 CNT의 전계방출 특성을 전류-전압 곡선으로 나타내었고, 그에 따른 Fowler-Nordheim (F-N)[7] 그래프(ln(I/V²) vs. 1000/V)를 삽입하였다. 모든 F-N 그래프는 2개의 기울기(저전압구간 S_L, 고전압구간 S_H)를 갖는 직선들로 표현하였고, 또한 CNT의 일함수(work function)를 흑연 또는 C₆₀(5eV)과 같다고 가정 한 후, F-N 그래프로부터 전계방출 향상인자(field enhancement factor, β)를 계산하여 삽입하였다. 모든 경우에서 S_H의 기울기가 S_L의 기울기보다 낮아지는 것을 보이는데, 이 같은 결과는 CNT에 의한 전자방출이 터널링(tunneling)에 의하여 이루어졌고, 보다 고전압이 인가된 경우(S_H) 잔류기체에서 이온화된 기체가 CNT 표면의 흡착 등으로 인하여 방출 전류의 제한(limitation) 혹은 억제(suppression)



[그림4] 촉매의 조성비에 따른 CNT-W 팁의 전류전압 특성

현상 때문에 사료된다. 임계전압(threshold voltage, V_{th})과 최대 전류(I_{max})는 각각 방출전류가 0.1µA에 도달했을 때와 인가전압이 2kV일 때, 흐르는 전류로 정의하였다. 실험 결과에서 Co촉매의 조성비가 큰 CNTs(시편D)의 전계방출 특성(β=11419 at S_H, V_{th}=1115V and I_{max}=164µA)이 Ni촉매의 조성비가 큰 CNTs(시편A)의 전계방출 특성(β=6966 at S_H, V_{th}=1335V and I_{max}=33µA)보다 더 우수하였으며, 이는 sp³결합에 의한 불순물(defect) 밀도가 높아지면서, 전자가 진공으로 방출되기 위한 전압장벽(potential barrier)이 낮아지기 때문으로 사료된다.[8] 또한, 그림 3에서 Co의 조성비가 높아질수록 D-피크의 비율이 커짐을 확인할 수 있다. 이는 Co촉매의 조성비가 높아지면 전처리 후 촉매입자가 크게 형성되기 때문으로 사료된다.

3. 결론

본 연구에서는 고휘도 전자빔원의 응용을 위해서 원뿔 형태의 W-팁 위에 증착시킨 촉매의 조성비를 변화시켜, ICP-CVD 방법으로 성장된CNTs의 구조적 물성과 전계방출 특성을 분석하였다. 촉매(Ni, Co) 박막의 조성비에 따라 변화되는 CNTs의 구조적 물성과 전계방출 특성을 알 수 있었다. 특히, Co 박막의 조성비가 클수록 CNTs의 D-피크가 증가하고, 그에 따라 전계방출 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 추후로 불순물(defects)과 전계방출 특성의 상관관계에 대해 구체적인 연구를 진행할 계획이다.

[참고 문헌]

- [1] M. Hirakawa, S. Sonoda, and C. Tanaka, "Electron emission properties of carbon nanotubes", Appl. Surf. Sci., 169, 662-665, 2001
- [2] 김선규, 허성환, 조성오, "탄소나노튜브를 이용한 고휘도 X-선원용 전자빔원 개발", 한국진공학회지, 14권 4호, 252-257, 2005
- [3] L. Dong, J. Jiao, C. Pan, D.W. Tuggle, "Effects of catalysts on the internal structures of carbon nanotubes and corresponding electron field-emission properties", Appl. Phys. A, 78, 9-14, 2004
- [4] C. K. Park, J. P. Kim, Y. D. Kim, H. S. Uhm, and J. S. Park, "Effect of substrate-biasing on structural and field-emission properties of carbon nanotubes synthesized by ICP-CVD method", Thin Solid Films, 469-470, 142-148, 2004
- [5] K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Ya. Brichka, G.P. Prikhod'ko, "Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts", Mat. Chem. Phys., 96, 396-401, 2006
- [6] S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, C. K. Park, J. S. Park, "Electron-emission from nano- and micro-crystalline diamond films: the effects of nitrogen and oxygen additives", Thin Solid Films, 447-448, 212-216, 2004
- [7] Y. C. Choi, Y. M. Shin, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. H. Lee, B. S. Lee, "Patterned growth and field emission properties of vertically aligned carbon nanotubes", Diam. Rel. Mat., 10, 1457-1464, 2001
- [8] J. Zhang, T. Feng, W. Yu, X. Liu, X. Wang, Q. Li, "Enhancement of field emission from hydrogen plasma processed carbon nanotubes", Dia. Rel. Mat., 13, 54-59, 2004