

## 탄소 나노튜브에 대한 비정질 질화막의 코팅 및 전계방출 특성

노영록, 김종필, 박진석  
한양대학교 전자전기제어계측 공학과

### Coating of amorphous nitrides on carbon nanotubes and field emission properties

Young-Rok Noh, Jong-Pil Kim, Jin-Seok Park

Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Coating of amorphous nitride thin layers, such as boron nitride (BN) and carbon nitride (CN), has been performed on carbon nanotubes (CNTs) for the purpose of enhancing their electron-emission performances because those nitride films have relatively low work functions and commonly exhibit negative electron affinity behavior. The CNTs were directly grown on metal-tip (tungsten, approximately 500 nm in diameter at the summit part) substrates by inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD). Sharpening of the tungsten tips were carried out by electrochemical etching. Morphologies and microstructures of BN and CN films were analyzed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy, and Raman spectroscopy. The electron-emission properties (such as maximum emission currents and turn-on fields) of the BN-coated and CN-coated CNT-emitters were characterized in terms of the thickness of BN and CN layers.

#### 1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 화학적 안정성, 열적 전도성, 기계적 강도, 그리고 높은 종횡비(aspect ratio)에 의한 전계방출 특성이 뛰어나 광범위한 나노 소자 응용 분야의 신소재로 각광받고 있다.[1] 특히, 최근에는 난치암의 진단 및 근접치료(brachytherapy)를 위한 x-ray 발생 전자원(electron source) 응용에 있어서, 기존의 열음극(hot cathode, thermionic emission)을 이용하는 경우 시간 해상도의 제한, 짧은 수명, 고가의 운영비용, 소형화 등에 심각한 한계가 있는 반면에, CNT 기반의 냉음극(cold cathode, field emission)을 이용하는 경우에는 상기한 문제들을 극복할 수 있기 때문에 초소형 고해상도 x-ray 발생 전자원 개발에 대한 기초연구 및 원천기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다.[2] 이와 관련하여 본 연구팀에서는 CNT를 나노 크기의 다양한 금속 팁(tip) 위에 직접 성장시켜 전자빔(electron beam)의 방출면적을 줄임으로써 고분해능의 x-ray 영상을 구현하기 위한 연구를 진행하여 관련 결과를 발표한 바 있다.[3]

본 연구에서는 BN(boron nitride), CN(carbon nitride) 등과 같이 일함수(work function)가 작고, 음(negative)의 전자친화도(electron affinity) 성질을 가지는 비정질 질화막을 CNT 위에 코팅하여 CNT의 전계방출 특성을 향상시키고자 하였다. 스퍼터링(sputtering) 방법의 의한 질화막의 증착 및 CNT 위의 질화막 존재 여부 확인, 질화막의 코팅 이전, 이후의 CNT에 대한 구조적 물성 변화 분석, 질화막의 종류 및 두께에 따른 CNT의 전계방출 특성 변화 분석 등을 체계적으로 수행하고 그 결과를 소개하였다.

#### 2. 본 론

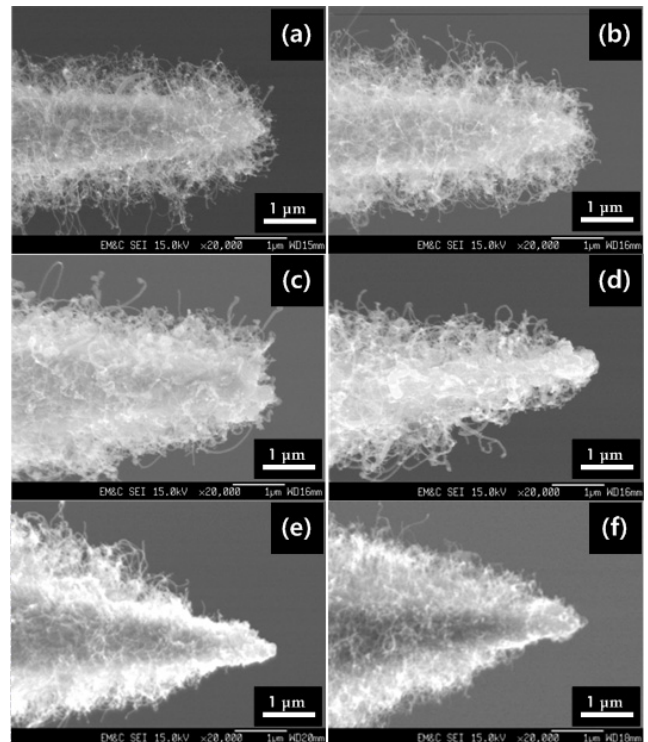
##### 2.1 실험방법

나노 크기의 금속 팁을 CNT의 기관으로 사용하기 위해 250 $\mu$ m의 지름을 갖는 텅스텐(W) 와이어를 2mol/L의 KOH 수용액 안에서 백금(Pt) 전극과 3V의 직류전압을 이용한 전기화학식각 방법을 통해 500nm인 원추형 텅스텐 팁을 제작하여 사용하였다. CNT 성장 시 촉매금속이 텅스텐 팁 안으로 확산되는 현상을 방지하고, CNT와 기관과의 접착력 향상을 위하여 Al/Ni/TiN의 다층의 완충박막을 증착시키고, CNT 성장을 위해 얇은 막의 Ni 촉매를 증착시킨 후, ICP-CVD 방법을 이용하여 400mTorr ( $C_2H_2/NH_3 = 125/200$ ), 700 $^{\circ}$ C에서 RF전력 200W를 인가하여 10분간 성장시켰다. 성장된 CNT를 BN 타겟(target)이 설치되어 있는 RF 마그네트론(magnetron) 스퍼터링을 이용하여 5mTorr (Ar 85scm)에서 50W의 낮은 RF전력을 인가하고, 증착시간을 다르게 하여 여러 두께의 BN 박막을 CNT에 코팅하였

다. CN 박막은 흑연 타겟이 설치 되어있는 RF 마그네트론 스퍼터링으로 5mTorr(Ar/N<sub>2</sub> = 80/20)에서 RF 150W로 증착시간을 다르게 하여 여러 두께의 박막을 CNT에 코팅하였다. BN 및 CN 박막이 코팅된 CNT 이미터들의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A)를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하였다. 측정 시 팁 끝과 양극과의 거리와 진공도는 각각 250 $\mu$ m, 8 $\times 10^{-6}$ Torr이었다. CNT 위에 증착된 BN막과 CN막의 존재 여부는 EDX 및 Raman 분광법을 이용하여 확인하였고, 이와 같은 질화막의 코팅에 따른 CNT의 구조적 물성 변화는 FE-SEM을 이용하여 분석하였다.

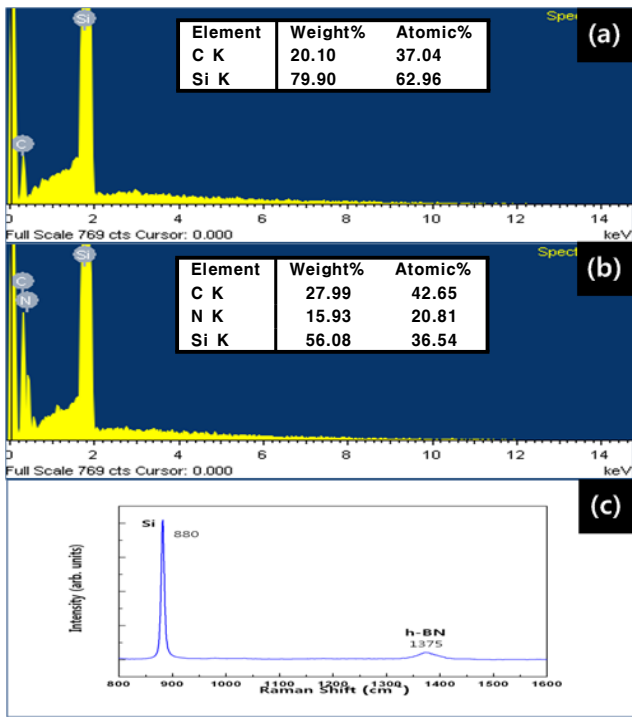
##### 2.2 결과 및 고찰

그림-1은 W-팁 위에 성장된 as-grown CNT(그림1의 (a))와 CN 및 BN 등의 질화막이 코팅된 CNT들(그림1의 (b)-(f))에 대한 FE-SEM 영상을 비교하여 나타낸 것이다. 5nm 두께의 CN막 혹은 2nm 두께의 BN막을 코팅한 경우에는 CNT의 직경이나 길이에 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 15nm 두께 이상의 CN막 혹은 BN막을 코팅한 경우에는 CNT의 직경이 구분이 될 정도로 두꺼워졌고, 그에 반면 CNT의 길이는 짧아졌다는 것을 알 수 있었다. 이는 CN 및 BN막을 스퍼터링을 이용하여 CNT에 코팅할 때 플라즈마에 의해 발생하는 열에 의해 CNT의 길이가 감소하고, 박막의 두께에 의해 CNT의 직경이 증가한 것으로 사료된다. 이는 결과적으로 CNT의 종횡비가 감소 되었음을 의미한다.



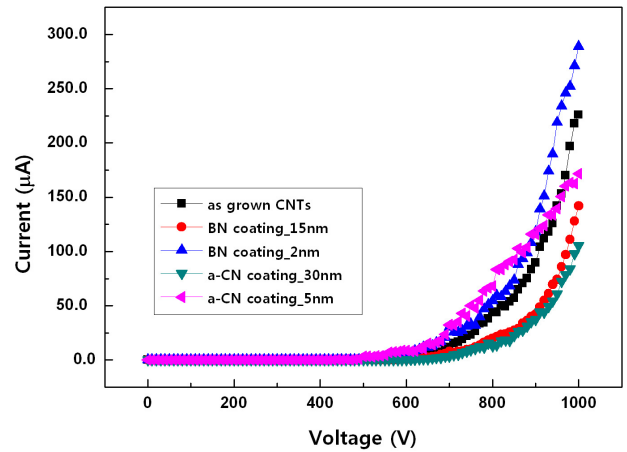
[그림-1] FE-SEM 영상 비교 - (a)는 As-grown CNT, (b)~(d)는 CN-coated CNT (여기서, CN막의 두께는 각각 (b) 5nm, (c) 15nm, (d) 30nm), (e)~(f)는 BN-coated CNT (여기서, BN막의 두께는 각각 (e) 2nm, (f) 15nm)

비정질 CN 박막은 특성상 CNT와 유사하여 CNT위에 코팅된 CN 박막의 물성을 구분하여 분석하기가 용이하지 않다. 따라서, 본 연구에서는 Si wafer 위에 CNT 위에 스퍼터링 방법으로 증착하는 경우와 동일한 조건에서 CN 박막을 증착하여 그림-2와 같이 EDX 분석을 통해 CN 박막의 물성을 확인하였다. 그림-2의 (a)와 같이 Si wafer위에 탄소(C)막만을 증착하여 EDX 분석을 수행하고, 그림-2의 (b)와 같이 (a)에서 실험한 동일 조건에 질소를 Ar/N<sub>2</sub>=80sccm/80sccm 조건으로 추가하여 N<sub>2</sub>의 유량에 따른 EDX의 변화를 확인하였고, 이 분석을 통해 C와 N의 결합에 의해 CN 박막이 형성되었다는 것을 확인하였다. 비정질 BN 박막의 경우에는 Si wafer 위에 BN막을 증착하여 그림-2의 (c)와 같이 Raman 스펙트럼을 분석하여 물성을 확인하였는데 1375cm<sup>-1</sup> 부근에서 발생하는 Raman 피크(peak)는 일반적으로 사용되고 있는 h-BN의 피크와 일치한다[4]. EDX와 Raman 분석만으로는 CNT 위에 코팅된 CN 및 BN 박막의 정확한 화학량론적인 구성은 확인할 수 없지만, 그림-2의 결과와 그림-1의 FE-SEM 영상 비교를 통하여 CNT 위에 CN과 BN 박막의 존재는 확인할 수 있었다.



[그림-2] (a)~(b)는 EDX 측정 결과 (여기서, (a)는 C(sputtered)-on-Si 시료, (b)는 h-CN(sputtered)-on-Si 시료), (c)는 BN(sputtered)-on-Si 시료에 대한 Raman 스펙트럼 측정 결과

그림-3은 CN과 BN 박막이 코팅된 CNT 팁 이미터(emitter)의 전류-전압 특성 측정 결과를 각 박막의 두께에 따라 나타낸 것이고, 이를 as-grown 상태의 CNT 이미터와 비교하였다. CN 박막의 경우 15nm 및 30nm의 비교적 두꺼운 박막을 코팅하였을 때, as-grown 상태의 CNT 이미터의 특성보다 동일 전압에서 방출전류의 크기가 오히려 감소된 결과를 나타내었는데, 이는 그림-1의 FE-SEM에서 관측한 바와 같이 코팅 박막이 너무 두꺼워서 결과적으로 CNT의 직경은 증가하고 길이는 감소하게 되어 CNT의 종횡비가 낮아지고 이로 인해 전계방출인자(field-enhancement factor)가 작아져서 이러한 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 그에 반해 5nm 정도의 얇은 CN 박막을 하였을 경우에는 코팅하기 이전에 비해 전자방출의 개시전압(turn-on voltage)이 620V에서 550V로 낮아진 것을 확인하였다. 이는 CNT의 일함수(~ 5eV)에 비하여 더 낮은 일함수를 갖는 CN(0.01 ~ 0.1eV)[5] 박막을 코팅함에 따라 CNT 이미터의 유효(effective) 일함수가 낮아져서 전계방출특성이 향상된 것으로 사료된다.



[그림-3] As-grown CNT와 BN-coated CNT(BN의 두께: 2nm, 15nm), CN-coated CNT(CN의 두께: 5nm, 30nm)의 전류-전압 특성 평가

BN 박막의 경우에도 15nm의 상대적으로 두꺼운 박막을 CNT에 코팅한 경우에는 CNT의 종횡비를 감소시키는 현상과 아울러 CNT로부터 방출된 전자가 터널링(tunneling)에 의해 BN막을 뚫고 방출할 때 BN막의 두께가 너무 커서 터널링 확률이 현저히 감소될 수 있기 때문에 as-grown CNT 이미터에 비하여 전계방출 특성이 오히려 좋지 않은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 이에 비하여 2nm의 정도의 얇은 BN 박막을 코팅한 경우에는 방출 개시전압이 낮아지고 최대 방출전류의 크기도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 매우 얇은 두께의 질화막을 CNT 위에 코팅하는 경우에는 코팅된 질화막이 음의 전자친화도를 가지고 있기 때문에, CNT에서 전이된 전자가 용이하게 진공준위(vacuum level)로 방출될 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 CNT에 비하여 일함수가 작고, 음의 전자친화도를 가지는 비정질 질화막을 코팅함으로써 CNT 기반 이미터의 전계방출 특성을 향상시키는 연구를 수행하였다. CNT는 ICP-CVD 방법으로 원추형 금속 미세팁 기판위에 직접 성장하였고, RF 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 비정질 CN막과 BN막을 그 위에 각각 두께를 변화시키면서 코팅하였다. 본 연구를 통하여 코팅된 질화막의 두께가 상대적으로 너무 두꺼우면 CNT의 종횡비가 감소하게 되고, CNT로부터의 방출된 전자의 진공준위로의 방출을 억제하여 이미터의 전자방출 특성을 오히려 저하시키는 현상이 발생하였다. 그러나, 코팅 질화막의 두께를 5nm(CN막) 혹은 2nm(BN막) 정도로 얇게 조절하면 CNT의 종횡비에 거의 영향을 주지 않으면서 CNT 이미터의 유효 일함수를 보다 낮추는 효과에 의해 전계방출 특성이 향상될 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 연구에서 적용한 CN 및 BN 등의 질화막은 CNT로부터의 장시간 전계방출시 발열에 의한 이미터의 손상에 따른 전계방출 특성의 열화를 억제할 수 있는 보호막의 역할을 할 수 있을 것으로 기대되는 바, 현재 질화막이 코팅된 CNT 이미터의 안정성 평가 연구를 수행하고 있다.

### [참고문헌]

- [1] H. Y. Jung, S. M. Jung, and J. S. Suh, Carbon, 46 (2008) p.1345
- [2] Z. Liu, G. Yang, Y. Z. Lee, D. Bordonon, J. Lu, and O. Zhou, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) p.103111
- [3] J. P. Kim, Y. K. Kim, C. K. Park, H. Y. Choi, J. U. Kim, and J. S. Park, Thin Solid Films, 517 (2008) p.1136
- [4] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi, Science, 317 (2007) p.932
- [5] W. T. Zheng, J. J. Li, X. Wang, X. T. Li, and Z. S. Jin, J. Appl. Phys., 94 (2003) p.2741