

## 탄소나노튜브 밀도의 변화에 따른 전자방출 안정성 연구

임성훈 · 윤현식 · 유제황 · 문종현 · 박규창† · 장 진 · 문병연\*

경희대학교 정보디스플레이학과 및 차세대디스플레이센터

\*경운대학교 안경광학과

(논문접수일 : 2005년 8월 18일)

### Electron emission stability from CNTs with various densities

Sung Hoon Lim, Hyun Sik Yun, Je Hwang Ryu, Jong Hyun Moon,

Kyu Chang Park†, Jin Jang, Byeong Yeon Moon\*

*Dept. of Information Display & Advanced Display Research Center, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea*

*\*Dept. of Visual Optics, Kyungwoon University, Kumi, Kyungbuk 730-852 Korea*

(Received August 18, 2005)

#### 요 약

본 연구는 실리콘 질화막 박막을 덮개층으로 사용하여 탄소나노튜브를 성장하고, 성장된 나노튜브의 전자방출 특성을 조사하였다. 탄소 나노튜브는 triode PE-CVD 장치에 의해 성장되었으며, 탄소나노튜브의 밀도는 실리콘 질화막의 두께에 따라 크게 변화하였다. 탄소 나노튜브의 밀도가  $10^4/\text{cm}^2$ 에서 전자방출 특성이 가장 우수하였으며, 이때 전자방출특성은 문턱전계  $1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 전류밀도는  $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전기장에서  $0.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 으로 측정 되었다. 또한, 진공 챔버에서 질소( $\text{N}_2$ ) 분위기 하에서 전자방출 안정성을 조사하였으며, 탄소나노튜브의 밀도가 감소함에 따라 전자방출 안정성이 향상되었고, 탄소나노튜브의 밀도가  $10^4/\text{cm}^2$  인 경우  $1 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$  이상의 전류가 흐르는 특성을 보였으며, 이 경우  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 압력하에서 방출 전류의 안정도는 최소인 2%를 유지하였다.

**주제어 :** 탄소나노튜브, 삼중전극 화학기상반응장치, 실리콘질화막 보호층, 탄소나노튜브 밀도 전자방출 안정성

#### Abstract

We report on the field emission properties from vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) produced by a triode PECVD with a  $\text{SiN}_x$  capping layer on metal catalyst. It is found that the CNTs density can be controlled by the capping layer thickness and decreases with increasing  $\text{SiN}_x$  thickness. The CNT density of  $\sim 10^4/\text{cm}^2$  exhibited highest electron emission characteristics, the threshold field of  $1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$  and the current density of  $0.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$  at  $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ . We have carried out investigation of electron emission stability under ambient gas of  $\text{N}_2$ . The electron emission stability was improved with decreasing CNT density. Under  $1 \times 10^{-5}$  Torr ambient pressure, the CNTs in  $5 \mu\text{m}$  hole show electron emission current higher than  $1 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$  and its electron emission uniformity has 2%.

**Key Words :** CNTs, triode PE-CVD,  $\text{SiN}_x$ , capping, CNT density, electron emission stability.

## 1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 Iijima에 의해 발견된 이후 뛰어난 물성 및 나노 스케일의 초미세의 형상의 특징으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 이러한 탄소나노튜브는 차세대 나노기술을 선도하는 중요한 재료중의 하나라고 할 수 있다. 탄소나노튜브는 다양한 응용성으로 인해 차세대 정보전자 산업분야에서 다양한 응용가능성을 보여 주고 있다. 그 중에서도 낮은 임계 전계와 높은 방출전류로 인하여 전계방출 디스플레이(FED)로의 응용이 활발히 이루어지고 있다 [1,2].

전자방출 특성의 향상을 위하여 다양한 음극 소자 및 나노튜브의 구조제어, 탄소나노튜브의 밀도 제어기술 등에 대한 연구가 진행이 되었으며, 최근에는 촉매금속의 양을 조절하여 탄소나노튜브의 성장 밀도 조절에 많은 연구가 진행되고 있다 [3,4]. 탄소나노튜브의 성장밀도 제어는 탄소나노튜브의 소자 적용을 위하여 매우 중요한 일이며, 이는 이웃한 나노튜브로부터 발생 하는 스크린 효과를 방지하여 전자 방출 특성을 향상시키는 효과를 볼 수 있기 때문이다. 이러한 밀도 제어는 촉매금속의 표면처리 조건의 변화에 의해 형성되는데, 예를 들면 열 혹은 플라즈마 처리로 촉매 금속의 사이즈 및 밀도를 제어 조절을 할 수 있다 [5-7]. 또한 e-beam lithography를 이용하여 패턴 어레이를 형성한 후 단일 수직 성장을 이루는 방법이 있다 [8,9]. 이들의 공통점은 촉매금속의 양을 조절하여 탄소나노튜브의 성장 밀도를 제어할 수 있다는 것이다. 이러한 밀도 제어 방법은 그 방법이 복잡하고 처리 비용이 높다는 단점을 내포하고 있다. 본 연구진은 효과적인 밀도제어기법으로 실리콘 질화막( $\text{SiN}_x$ )을 이용하여 탄소나노튜브의 수직 성장과 그 두께에 따라 밀도를 조절 할 수 있는 기술을 개발하여 이를 IDW'04에 발표하였다 [10].

본 연구는 촉매금속의 밀도를 제어하기 위해 실리콘 질화막( $\text{SiN}_x$ )을 덮개층으로 사용하였으며, 탄소나노튜브의 선택 성장과 함께 홀 패턴 직경의 크기 조절을 통하여 탄소나노튜브의 밀도를 조절하였다. 제작된 다양한 밀도의 탄소나노튜브를 이

용하여  $\text{N}_2$  분위기하에서 압력에 따른 탄소나노튜브의 방출 전류 특성 및 전류 안정에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 triode PE-CVD를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시켰다 [11,12]. 플라즈마를 생성 하는 상부전극 및 하부 전극과는 별도로 그 사이에 마련되는 투과 제어 전극(Mesh)을 설치한 삼중전극 직류 플라즈마 반응장치를 이용하였다 [8]. 플라즈마를 형성 시키는 하부 전극과 상부 전극의 거리는 30 mm이며, 그 사이에 위치한 투과 제어 전극은 하부전극과 10 mm로 설치되었고, 플라즈마를 형성시키기 위하여 상부와 하부전극은 각각 접지와 -600 V로 고정 하였다. 기판은 n-type 단결정 실리콘(Si) 웨이퍼를 사용하였고, 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 기판 위에 확산방지층으로는 티타늄(Ti) 10 nm를 촉매 금속으로는 니켈(Ni) 10 nm를 스퍼터를 사용하여 형성 시켰다. 그리고, 선택적 증착을 위해 그 위에 덮개층으로  $\text{SiN}_x$  박막을 1  $\mu\text{m}$  두께로 증착한 후 홀 패턴을 형성하여 탄소나노튜브를 성장 하였다. 반응기체로는  $\text{C}_2\text{H}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 를 사용하였고 비율은 30:70이다. 탄소 나노튜브는 580°C의 증착온도에서 20분 동안 성장하였다. 홀 패턴의 크기 별로 성장된 서로 다른 밀도를 갖는 세 종류의 탄소나노튜브를 이용하여 압력에 따른 전류의 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 투과제어 전압 +300 V,  $\text{SiN}_x$  두께 70 nm의 조건에서 성장한 탄소나노튜브의 주사전자현미경사진이다. 탄소나노튜브는 투과제어 전극의 인가전압 가변 및 극성의 변화에 따라 특성을 제어할 수 있으며, 이는 투과전극을 통하여 이온선 속 (ion flux) 및 이온 충돌 (bombardment)의 양을 조절할 수 있었기 때문이다 [11]. 이전의 연구에서 투과 전극의 전압을 조절하여 나노튜브의 밀도가 조절 된다는 보고를 하였으며, 본 연구에서는 전자 방출 안정성 조사를 위하여 기존 연구

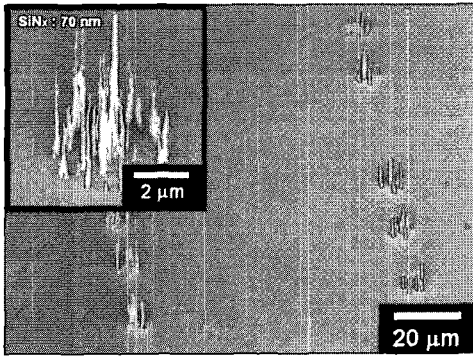


그림 1. SiNx 70 nm 일때 성장된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진.

의 최적 두께인 70 nm SiNx를 이용하여 탄소나노튜브를 성장 하였다 [12]. 그림 1에서는 촉매금속 패턴을 형성 후 전면에 실리콘 질화막을 형성후 성장된 탄소나노튜브를 보여 주고 있으며, 패턴위에 규칙적으로 탄소나노튜브가 형성되었음을 알 수 있다.

하지만 성장된 탄소나노튜브의 균일도 향상이 필요하여, 이를 위하여 두꺼운 실리콘 질화막을 이용하여 홀 패턴을 형성하여 탄소나노튜브를 성장하였다. 또한, 탄소나노튜브의 밀도가 촉매금속의 면적에 영향을 받는 특성을 이용하여 밀도를 제어하고자 홀 패턴의 직경의 크기를 변화시켰다.

그림 2는 홀 패턴의 크기가 각각 5 μm (a), 7 μm (b), 10 μm (c) 일 때 성장된 탄소나노튜브의 전자현미경 사진이다. 홀은 1 μm 두께의 실리콘 질화막을 습식 및 건식 에칭 방법을 통하여 홀 내부의 잔류 질화막 두께가 70 nm 되도록 공정을 하였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 홀의 직경에 따라 성장되는 탄소나노튜브의 모양과 밀도가 변하고 있으며, 홀의 직경이 감소함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 보였다. 이때 측정된 밀도는 직경에 따라 각각 (a) 10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup>, (b) 10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>, (c) 10<sup>9</sup>/cm<sup>2</sup>이다. 직경에 따른 밀도의 감소는 잔류 질화막을 통과 하여 나온 촉매의 양이 직경에 비례하여 감소하기 때문이다.

그림 3은 탄소나노튜브 밀도에 따른 전자 방출 특성 그래프를 나타낸 것이다. 전자 방출 특성은 밀도가 감소함에 따라 향상되는 특성을 보이며, 직경 5 μm 내에서 성장한 탄소나노튜브의 경우

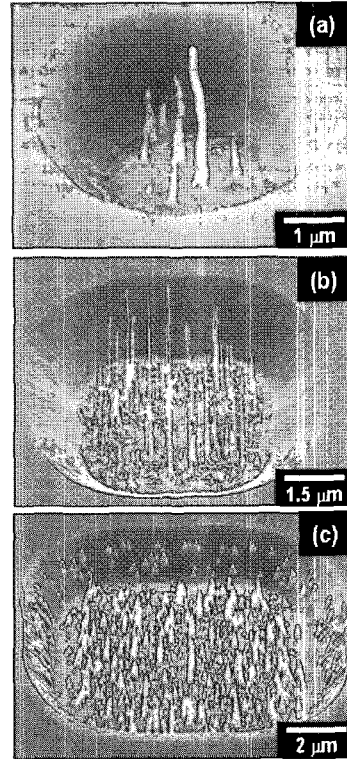


그림 2. 홀 패턴크기 5 μm (a), 7 μm (b), 10 μm (c)에 따른 탄소나노튜브의 주사현미경 사진.

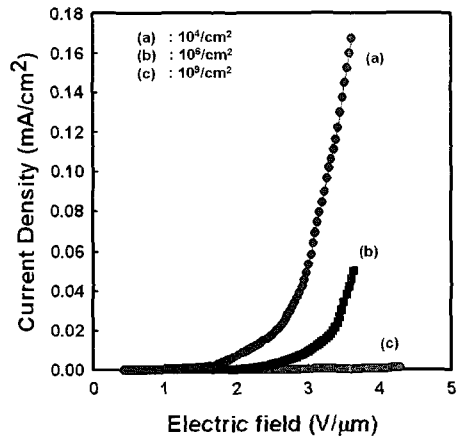


그림 3. 탄소나노튜브 밀도에 따른 전자 방출 특성 그래프

문턱전계 1.2 V/μm, 전류밀도는 3.6 V/μm의 전기장에서, 0.17 mA/cm<sup>2</sup>으로 측정되었다.

그림 4는 탄소나노튜브 밀도에 따른 전자방출

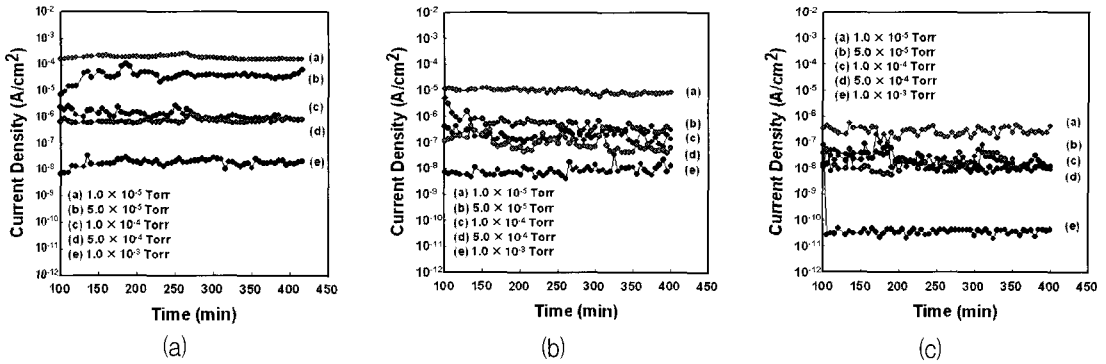


그림 4. 탄소나노튜브 밀도에 따른 전자방출 균일도 그래프.

가스를 주입하여 열화 특성을 가속하였으며, 또한 질소의 압력을  $1 \times 10^5$  Torr에서  $1 \times 10^3$  Torr로 변화시키며 방출 전류의 균일도를 측정하였다. 균일도 측정은 다이오드 구조를 이용하였고 양극간의 거리는  $700 \mu\text{m}$ , 측정 시 아킹 발생을 억제하기 위해 전계  $3.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 실행하였다. 탄소나노튜브 밀도가  $10^4/\text{cm}^2$  (a),  $10^6/\text{cm}^2$  (b),  $10^9/\text{cm}^2$  (c)일 때  $1.0 \times 10^5$  Torr의 압력에서 전자방출 균일도는 각각 2%, 2%, 6%로 조사되었다. 전자방출 전류는 압력이 증가함에 따라 감소하였으며, 전자 방출 전류의 균일도는 나빠지는 특성을 보인다. 또한 탄소나노튜브의 밀도가 낮을수록 안정된 전자방출 특성을 나타내며 이것은 주변의 나노튜브와 작용(interaction)이 감소하고, 전계의 (field) 스크린 효과를 줄여주는 것으로 생각된다 [13].

그림 5는 진공압력에 따른 탄소나노튜브 밀도에 다른,  $10^4/\text{cm}^2$  (a),  $10^6/\text{cm}^2$  (b),  $10^9/\text{cm}^2$  (c), 전자방출 특성 변화를 나타낸 것이다. 탄소나노튜브의 밀도가 적을수록 방출 전류는 증가하며 모든 측정 압력에서 동일한 경향을 보인다. 또한  $5 \mu\text{m}$ 의 홀에서 성장한 탄소나노튜브의 방출 전류는  $10 \mu\text{m}$ 의 홀에서 성장한 탄소나노튜브에 비하여 훨씬 높은 전자방출 특성을 보이며, 심지어  $5 \mu\text{m}$  홀에서 성장한 나노튜브는  $1 \times 10^4$  Torr 압력 하에서 측정한 시료의 값이  $10 \mu\text{m}$  홀에서 성장한 나노튜브를  $1 \times 10^5$  Torr의 압력에서 측정한 전자방출 특성과 비교하여도 높은 전자 방출 특성을 보인다.

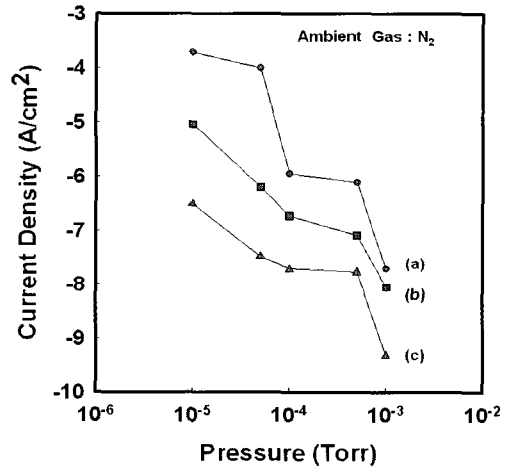


그림 5. 측정된 압력에 따른 전류방출 특성 변화 그래프

위의 결과는 탄소나노튜브의 밀도가 낮은 경우 높은 밀도의 나노튜브에 비하여 보다 높은 압력에서도 잘 동작함을 나타내고 있다. 즉 낮은 진공도에서도 밀도가 낮은 탄소나노튜브는 잘 동작함을 나타내고 있다. 이는 이웃한 탄소나노튜브의 전자방출 억제 간섭이 줄어들게 되는 스크린 효과의 감소와 함께 아킹의 발생 확률의 감소로 낮은 진공도 아래에서도 전자 방출을 잘 이끌어 낼 수 있는 것으로 사료된다 [14,15].

그림 6은 압력에 따른 방출 전류의 균일도를 나타낸 것이다. 방출전류의 균일도는 탄소나노튜브의 밀도가  $10^4/\text{cm}^2$ 인 경우 측정 조건이  $1 \times 10^5$  Torr의 압력일 때 최저인 2%를 보이고 있으며, 압력을 증가 시킬 경우 5% 내외의 방출전류 균일

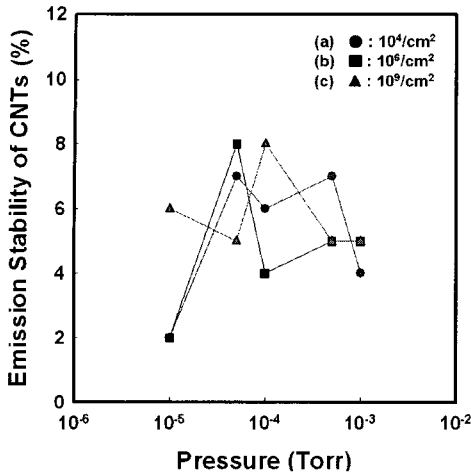


그림 6. 측정 압력에 따른 방출 전류의 균일도

도를 보이고 있다. 이는 고진공도에서 보다 나은 전자 방출 특성 및 균일도를 보이나, 낮은 진공도에서도 우수한 전자방출 균일도를 보이고 있음을 나타내며, 탄소나노튜브의 밀도를 보다 감소시키면 낮은 진공도에서 보다 균일한 전자방출 특성을 갖는 소자를 만들 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 탄소나노튜브의 밀도와 전자 방출 특성 및 균일도와의 연관 관계를 알 수 있었다. 나노튜브의 밀도 감소에 의한 안정된 전자방출 특성은 이웃한 탄소나노튜브에 의하여 주변의 탄소나노튜브의 전자방출 특성이 저하되지 않음을 나타내며, 저 진공 상태에서도 우수한 동작특성을 보여주고 있다. SiN<sub>x</sub> 절연막을 덮개층으로 이용한 단일수직 성장 탄소나노튜브를 전자 소자에 적용한다면 소비전력의 감소와 함께 전자소자의 수명 주기도 길어질 것으로 전망 된다.

#### 참 고 문 헌

[1] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).  
 [2] Y. Saito, K. Hamaguchi, R. Misushinia, S. Uemuya, T. Nagasako, J. Yotam, and T. Shimojo, Appl. Surf. Sci. **146**, 305 (1999).  
 [3] W. I. Milne, K. B. K. Teo, M. Chhowalla,

G. A. J. Amaratunga, D. Pribat, P. Legagneux, G. Pirio, V. T. Binh, and V. Semet, Curr. Appl. Phys. **2**, 509 (2002).  
 [4] W. Zhua, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. **75**, 873 (1999).  
 [5] H. Dai, N. Frankline, and J. Han, Appl. Phys. Lett. **73**, 1508 (1998).  
 [6] Y. Tu, Z. P. Hung, D. Z. Wang, J. G. Wen, and Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. **80**, 4018 (2002).  
 [7] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat, Appl. Phys. Lett. **79**, 1534 (2001).  
 [8] V. I. Merkulov, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, Appl. Phys. Lett. **79**, 1178 (2001).  
 [9] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat, Appl. Phys. Lett. **79**, 1534 (2001).  
 [10] S. H. Lim, K. C. Park, J. H. Moon, B. K. Choo, H. S. Yoon, D. Pribat, and J. Jang, *IDW'04 Proceeding of the 11th Interational Dispaly Workshop* (Dec. 8-10, Toki Messe, Niigata, Japan, 2004), p. 1205.  
 [11] S. H. Lim, J. H. Moon, H. S. Yoon, K. C. Park, and J. Jang, *SID'04 Digest of Technical papers*, 924 (2004).  
 [12] K. C. Park, S. H. Lim, J. H. Moon, H. S. Yoon, D. Pribat, Y. Bonnassieux, and J. Jang, J. Kor. Phys. Soc., **45**, S583 (2004).  
 [13] L. Nilson, D. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard, and K. Kern, Appl. Phys. Lett. **76**, 2071 (2000).  
 [14] J. Y. Oh, K. J. Woo, K. S. Kim, D. Y. Lee, and J. O. Choi, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 874 (2001).  
 [15] V. N. Tondare, N. J. van Druten, C. W. Hagen, and P. Kruit, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 1602 (2003).