

## Pin-to-plate Type 대기압 PECVD 방법을 이용해 성장된 다중벽 탄소나노튜브의 전계방출 특성연구

박재범 · 경세진 · 염근영\*

성균관대학교 공과대학 신소재공학과, 수원 440-746

(2006년 1월 12일 받음)

본 연구에서는 전계 방출소자로 사용하기 위한 탄소나노튜브의 합성 방법으로, pin to plate type의 대기압 플라즈마 소스를 사용한 AP-PECVD(Atmosphere pressure plasma enhanced chemical vapor deposition)를 이용하였으며, 이를 통하여 대기압에서 성장된 탄소나노튜브의 구조적 및 전기적 특성을 연구하였다. 유리/크롬/니켈을 기판으로 사용하여 400 ~ 500°C 변화 영역에서 탄소나노튜브를 성장시킨 결과, 다중벽 탄소나노튜브가 얻어짐을 알 수 있었다. 500°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 경우 FT-Raman을 이용한 분석 결과  $I_D / I_G$  ratio 가 0.772 임을 관찰 하였으며 TEM으로 분석결과, 내부의 그래파이트층은 15 - 20층, 내부 직경은 10 - 15nm, 외부 직경은 30 - 40nm이고, 각 층간의 간격은 0.3nm 임을 알 수 있었다. 또한 전계 방출 문턱전압은 2.92V/ $\mu\text{m}$ 이고, FED에서 요구되는 1mA/ $\text{cm}^2$ 의 방출전류밀도는 5.325V/ $\mu\text{m}$ 의 문턱전압 값을 가지는 것을 관찰 하였다.

주제어 : 탄소나노튜브, 대기압 플라즈마, 전계방출

### 1. 서 론

현재까지 디스플레이의 대부분을 점유해 왔던 것은 CRT (cathode ray tube)이었으나, 점차 디스플레이의 대면적화가 요구됨에 따라 대형화된 CRT는 부피와 무게가 증가하여 대중화되기 어렵다. 이러한 CRT의 단점을 극복하기 위해 가볍고 부피가 작으면서도 대면적을 구현할 수 있는 평판디스플레이(flat panel display)의 개발이 요구되었다. 지금까지 개발된 평판디스플레이 종류에는 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), ELD(electroluminescent display), VFD(vacuum fluorescent display)등을 들 수 있다. 이 중 LCD가 현재 평판디스플레이 시장을 주도하고 있지만 좁은 시야각, 높은 단가, 높은 전력소모 등의 문제점 때문에 이상적인 디스플레이의 성능에는 미치지 못하고 있다. 전계 방출형 디스플레이(field emission display; FED)는 이러한 문제점은 보완할 수 있는 평판 디스플레이 중 하나이지만, 구동회로, 형광체, 고진공, 패키징 등 기술 개발이 요구되고 있다. 특히, 에미터의 안정성과 기술확립이 FED의 실용화에 가장 시급하다.

최근 탄소나노튜브가 독특한 물리적 성질과 우수한 전기적 특성을 지닌 전계 방출 소자로써의 적용 가능성이 널리 알려지면서 탄소나노튜브를 FED에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. [1-4] 이러한 탄소나노튜브는 일반적으로 수에서 수십nm 정도의 직경과 수  $\mu\text{m}$ 의 길이를 가지므로 큰 종횡비를 갖게 된다. 따라서 기존의 팁에 비해 전계 증폭인자( $\beta$ )가 100배 이상 큰 것으로 보고되고 있다. 이러한 특성으로 인해 탄소나노튜브는 큰 일 함수를 갖지만 전계방출 전압을 낮출 수 있으며 강한 물리적 성질로 인해 방출 전류의 안정성을 보장해 줄 것으로 기대된다. [5] 현재 FED소자 제작에 있어서, 전계 방출팁으로 사용되는 탄소나노튜브는 레이저 증착법이나, 아크 방전등을 통한 대량 합성된 탄소나노튜브를 이용하여, 탄소나노튜브를 분해, 솔벤트에 용해 후 이를 FED소자에 스크린 인쇄법 공정을 통하여 제작하고 있다. 그러나 이러한 공정을 위해서는 우선적으로 대량으로 합성된 탄소나노튜브를 분산 시켜야 한다. 이러한 탄소나노튜브 분산을 위해서는 또한 에폭시와 탄소나노튜브의 충분한 섞임이 있어야 하며, 균일한 막 두께로 인쇄되어야 한다. 그러나 여기서 에폭시와 탄소나

\* [전자우편] gyyeom@skku.edu

노튜브와의 결합에서 탄소나노튜브 윗부분을 에폭시로 덮여지는 문제점과, 에폭시 자체에서의 가스 방출의 문제점을 가지고 있다. 따라서 탄소나노튜브를 기판에 직접 성장시키는 CVD 방법에 관심이 모아지고 있다. 하지만 이 방법은 대면적 디스플레이 장치에 사용하기 위해서 고가의 대면적 크기의 진공장비가 필요하게 되며, 저온 성장을 위하여 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)을 사용하는 경우 대면적에서의 균일도 문제도 야기될 수 있다. 즉, 기존의 증착장비에서의 대면적화 하기 어려움과 더불어 고온에서 합성하여야 한다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 저가의 대면적 PECVD를 통한 탄소나노튜브합성의 한가지 방안으로서 Pin to plate 방식의 대기압 플라즈마 소스를 이용한 탄소나노튜브합성에 관한 연구를 하였다. [6-9] 대기압 플라즈마 소스를 이용할 경우 대면적 디스플레이용 전계방출소자로 쉽게 적용할 수 있으며, 기존의 스크린 프린팅 방법과 달리 직접 성장을 통한 직접 공정에 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

## II. 실험 방법

본 연구에서 사용한 pin to plate type의 대기압 플라즈마 소스 장치의 개략도 및 플라즈마 발생 사진은 그림 1에서 나타내어진다.

Pin to plate type의 두 전극인 음극과 양극은 알루미늄으로 제작되었으며, 음극으로 피라미드 형태인 핀 타입의 전극이 배열되어 있다. 이는 코로나 방전과 같이 핀 형태의 팁에서 높은 전계가 형성되어 가스의 이온화가 쉽게 일어나도록 한 형태이다. 코로나

방전에서의 문제점인 필라멘트 방전 형성 및 아크 방전을 감소하기 위하여 절연 물질을 두 전극 사이에 놓았으며, 희석가스(헬륨 : 10slm)를 사용하여 아크로의 전이를 억제 시켰다. 음극에는 고전압이 인가되며, 양극에는 접지로 연결 되었고 음극에는 교류전압(AC) (7.5kV, 25kHz) 전원 공급기가 연결 되었다. 그리고 양극 아래에는 기판을 가열하기 위하여 저항 가열기를 설치하였다.

탄소나노튜브 합성을 위해서는 촉매 금속인 전이금속이 요구된다. 그리고 촉매층으로는 니켈을 사용하였으며, 스퍼터링 방법을 사용하여 10nm를 증착하였다. 그리고 이러한 유리위의 전이금속의 증착에 있어서, 기판이 유리 위에 밀착력을 증가시키기 위하여 촉매금속을 증착 하기 전에 크롬층을 100nm 증착 하여 사용하였다. 또한 촉매 층의 표면적을 증가시키기 위한 방법으로, 탄소나노튜브 증착 전에 공정 챔버 안에서 기판 온도를 450℃로 올린 후 암모니아(210sccm) 플라즈마를 3분간 노출시켜 전처리 공정을 수행하였다. 이러한 표면적 증가는 탄소나노튜브 합성에 있어서 탄소의 촉매층으로의 확산을 증가시키기 위한 공정이다. 그리고 탄소나노튜브 합성에 있어서는 소스 가스로 에틸렌(100sccm)가스를 사용하였으며, 수소의 첨가효과를 위하여 암모니아(150 ~ 270sccm)가스 변화에 따른 실험을 하였다. 또한 탄소나노튜브 합성에 있어서 중요한 인자인 온도의 경우 기판온도를 400 ~ 500℃로 변화시켜 실험을 하였다. 그리고 탄소나노튜브의 합성 조건에 따른 성장을 관찰 하기 위하여 FE-SEM (Hitachi S-4700)과 FT-Raman spectroscopy (Renishaw RM1000-InVia)을 이용하였고, 위와 같은 조건에서 성장된 탄소나노튜브의 전자방출을 관찰하였다.

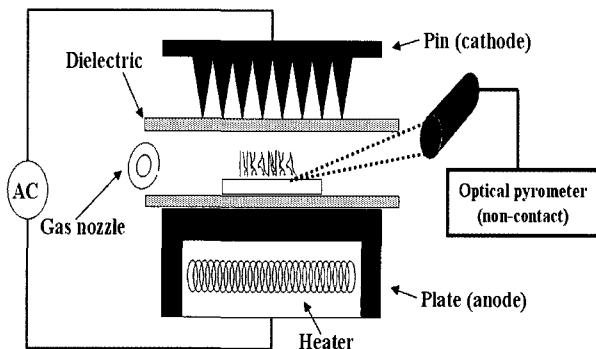
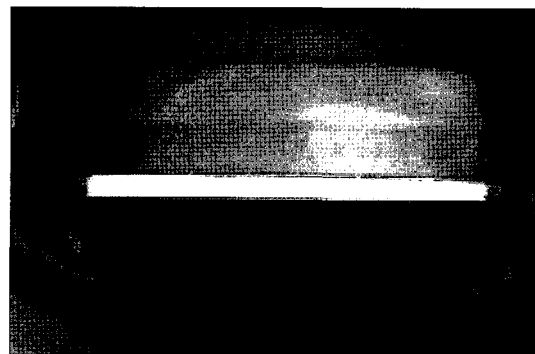


그림 1. 대기압 플라즈마 소스 장치의 개략도 및 플라즈마 발생 사진



### III. 결과 및 고찰

그림 2는 기판 온도 변화에 따른 탄소나노튜브의 합성 결과를 나타내고 있다. 다른 변수조건은 일정하게 유지하였고 이를 FE-SEM을 이용하여 관찰 하였다.

탄소나노튜브 증착조건으로 대기압에서 헬륨을 희석가스로 사용하였으며 탄소소스로는 에틸렌을 사용하였다. 전처리시에 니켈입자가 형성되고 탄소나노튜브 합성을 촉진시키기 위한 부가가스로 암모니아를 사용하였다. 그림 2 (a)-(c)에서 보는 바와 같이 기판 온도가 400℃부터 500℃로 증가함에 따라  $1 \pm 0.5 \mu\text{m}$  에서,  $3 \pm 1 \mu\text{m}$  로 성장함을 알 수가 있었다. 탄소나노튜브의 직경은 기판온도의 증가에 따라  $80 \pm 20 \mu\text{m}$  (450℃) 에서  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  (500℃)으로 감소되었다. 온도가 증가하면 분해된 탄소의 반응속도와 촉매금속으로의 확산을 증가시키기 때문에 성장길이 증가하게 된다. [10] 성장된 탄소나노튜브의 직경은 촉매의 입자크기에 의해 조절되어 진다. [11] 일반적

으로 온도가 높아지면 니켈입자의 덩어리화 현상이 촉진되어 촉매입자크기가 커지는 경향을 보인다. 그러나 전처리 시의 암모니아 가스의 니켈표면에 대한 식각 속도 또한 촉매입자크기에 영향을 미치게 되는데 본 실험에서는 촉매인 니켈 입자크기가 감소하는 경향을 보였고 이로 인해 탄소나노튜브의 직경을 감소시키게 되었다고 생각된다. [12] 그림 3 (a)-(d)는 유리기판 위에 촉매인 니켈층을 증착시킨 후 500℃에서 AP-PECVD로 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. (a)는 10만 배로 찍은 사진이고 (b)-(d)는 30만 배로 확대하여 찍은 사진이다. (a)에서 보듯이 모든 탄소나노튜브들은 내부가 비어있는 다중벽 구조임을 확인할 수 있었다. (b)-(c)에서 보듯이 탄소나노튜브는 내부에 15 - 20층의 그래파이트 층으로 구성되어 있으며 다중벽에서 그래파이트층 사이의 간격은 전형적인 그래파이트층의 간격과 비슷한 0.3nm임을 알 수 있다. 또한 그래파이트면의 결정구조는 안정적이지만 외벽과 내벽에 약간의 결함이 있는 구조를 보

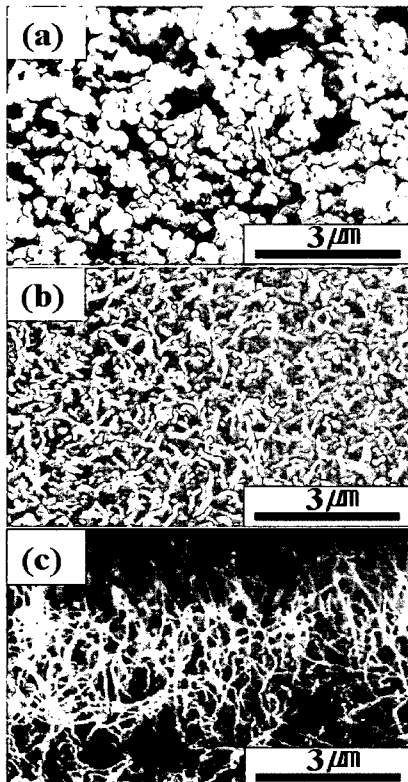


그림 2. 니켈크롬(10nm)/크롬(100nm)/유리 기판에 500℃의 환경에서 헬륨 (10slm)/에틸렌 210sccm)/암모니아 (270sccm)의 플라즈마로 전처리를 한 뒤, 각 다른 온도에서 3분동안 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진 (a) 300℃ (b)450℃ (c)500℃

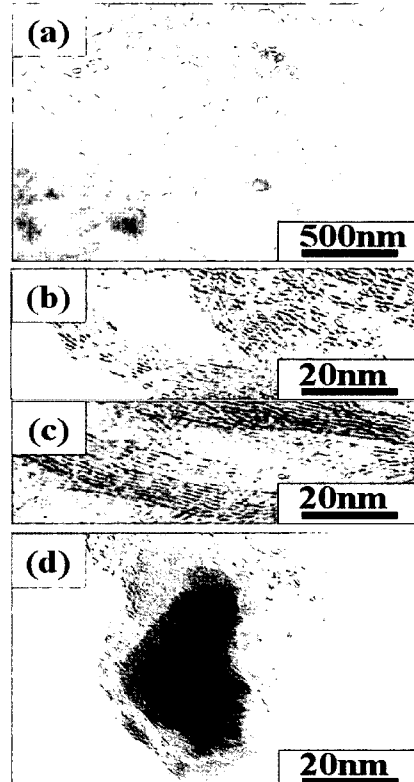


그림 3. AP-PECVD 에서 500oC 의 환경에서 성장시킨 탄소나노튜브의 HRTEM 사진 (a) 탄소나노튜브의 저배율 사진 (b), (c) 탄소나노튜브의 몸통 (d) 탄소나노튜브의 팁 부분

여주고 있다. 이때 탄소나노튜브의 내경은 10 - 15nm 이고, 외경은 30 - 40nm임을 확인 할 수 있었다. (d)에서 탄소나노튜브는 일부 tip 성장 방법에 의해 성장 되었음을 확인 할 수 있었고 그 tip은 니켈 입자임을 알 수 있었다. 이때 tip 주변의 그래파이트 층 간격도 0.3 nm정도임을 확인 하였다.

그림 4는 유리 기판 위에 니켈촉매를 증착시킨 후 500°C 에서 AP-PECVD로 합성시킨 탄소나노튜브의 FT-Raman 스펙트럼이다. 대체로 FT-Raman 분석을 통하여 얻어지는 탄소나노튜브의 중요한 peak들은 1572.7cm<sup>-1</sup> 부근의 peak와 1320cm<sup>-1</sup> 부근의 peak들 및 단일벽 탄소나노튜브에 의한 특정 peak들이다. 1572.7cm<sup>-1</sup> 부근의 peak는 전형적인 그래파이트의 구조를 나타내는 G-band이고, 1320cm<sup>-1</sup> 부근의 peak는 결함을 가진 그래파이트를 나타내는 D-band이다.

그림에서 보듯이 500°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 경우 탄소나노튜브의 외벽에 있는 결함 및 탄소 입자에 의한 1361cm<sup>-1</sup> peak와 그래파이트를 나타내는 G-band가 1591cm<sup>-1</sup>에서 뚜렷하게 나타난다. 또한 단일벽 탄소나노튜브 에서 나타나는 G-band 와 D-band 가 뚜렷하게 나타나고 G-band가 D-band보다 높게 나타나는 것으로 보아 500°C 에서 합성된 탄소나노튜브 가 안정된 결함 구조를 가지지만, 표면에서는 결함을 가지고 있는 그래파이트 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 이때 I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> 값은 0.772 이다.

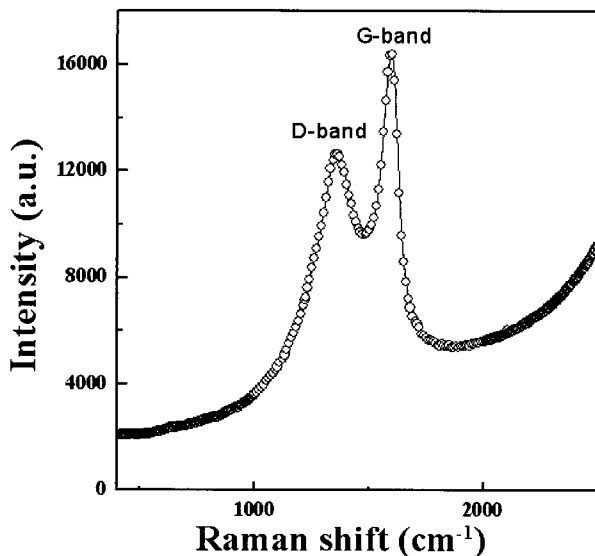


그림 4. 500 oC 에서 헬륨(10 slm)/에틸렌(210 sccm)/암모니아(270 sccm)의 가스를 이용하여 3분 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 FT-Raman spectra

AP-PECVD로 성장된 탄소나노튜브의 전계방출소자의 특성을 직류전압(DC) 전원공급기를 사용하여 평행한 다이오드 형태의 전극구조를 구성하며 (5×10<sup>-6</sup> Torr)의 진공 챔버 내에서 측정하였다. 성장시킨 전계방출 소자용 탄소나노튜브 샘플의 면적은 1×1cm<sup>2</sup>이며 양극으로 indium tin oxide(ITO)로 코팅된 유리를 사용하였고 탄소나노튜브층 사이의 거리는 200 μm으로 하였다. 그림 5는 500°C에서 AP-PECVD로 합성된 탄소나노튜브의 electric field(E) vs current density (J)를 보여주고 있다.

500°C에서 합성된 탄소나노튜브 에미터의 문턱전계(1mA/cm<sup>2</sup>의 방출 전류 밀도는 2.92V/μm 이며 5.325V/μm 에서 1mA/cm<sup>2</sup>를 얻을 수 있었다. 그림 5의 삽입한 그림은 전계 방출 곡선의 Fowler-Nordheim plot을 보여준다. 전자의 방출 전류 밀도 (J) 를 Fowler-Nordheim equation으로 표현하면 다음 식과 같다. [13-14]

$$J=(AE^2/\Phi)\exp(-B\Phi^{3/2}/E)$$

여기에서 A=1.54x10<sup>-6</sup> AeVV<sup>-2</sup>, B= 6.83x10<sup>9</sup> eV<sup>-3/2</sup> Vm<sup>-1</sup> 이다. 또한 tip에서의 local field E는 E=βE<sub>0</sub>=β(V/d)이고 β는 증폭인자이다. 그리고 다중벽 탄소나노튜브의 Φ = 5eV 라고 가정하면 (J/E<sup>2</sup>) vs (1/E) 그래프 에서 기울기를 구할 수 있고 이 기울기를 이

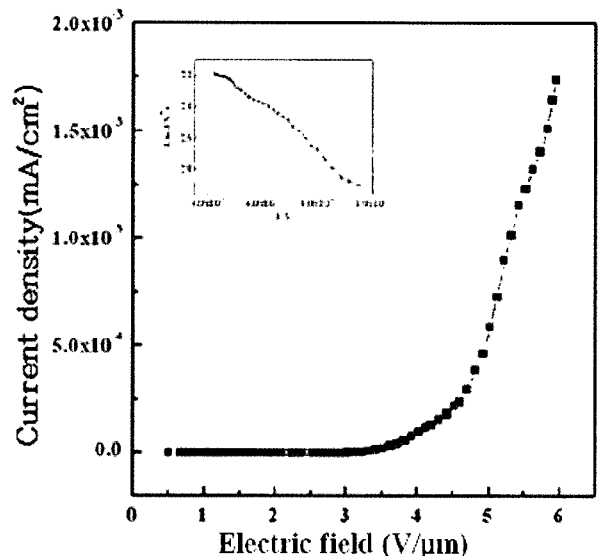


그림 5. 500 oC 에서 헬륨(10 slm)/에틸렌(210 sccm)/암모니아(270 sccm)의 가스를 이용하여 3분 동안 성장시킨 탄소나노튜브의 전계(E) 와 전류밀도(J)와의 상관관계

용해  $\beta$  값을 구할 수 있다. 위 식을 통해  $\beta$  값을 계산하면 1676의 값을 가짐을 알 수 있다. [15] 여기에서 F-N plot line 이 직선식을 나타내면 일반적으로 전계방출(field emission)에 의한 전자방출 특성을 나타냄을 표현한다. F-N plot에서 보듯이 본 실험에서 측정된 결과를 통하여 전계방출이 일어남을 확인 하였다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 저온 대기압 상태에서 pin-type의 AP-PECVD 방법을 사용하여 헬륨 (10slm)/ 에틸렌 (210sccm)/ 암모니아 (270sccm)의 가스를 사용하여 탄소나노튜브를 합성 하였다. 유리기판을 사용하였으며 500°C에서 속이 빈 튜브 형태의 탄소나노튜브(내부 직경 : 10 - 15nm, 외부 직경 : 30 - 40nm)를 합성 하였다. 이때 내부에 그래파이트층은 15-20층, 층간의 간격은 0.3nm 이었다. 탄소나노튜브 에미터의 문턱전계값은 2.92V/ $\mu$ m 이며 5.325V/ $\mu$ m 에서 1mA/cm<sup>2</sup>를 얻을 수 있었다. 여기에서 유리의 연화온도인 550°C 이하에서 1mA/cm<sup>2</sup> 이상의 전계방출 전류밀도를 요구하는 FED의 응용 가능성을 확인 할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 국가지정연구실 사업의 일환으로 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).
- [2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert et al., Science **273**, 483 (1996).
- [3] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. S. Bush, M. P. Siegal, et al., Science **282**, 1105 (1998).
- [4] D. H. Kim, C. D. Kim, and H. R. Lee, Carbon **42**, 1807 (2004).
- [5] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari et. al, J. Appl. Phys. **15**, 5308 (2001).
- [6] C. W. Kim, Y. H. Lee, S. J. Kyung, and G. Y. Yeom, J. Korean Phys. Soc., **46**, 918 (2005).
- [7] Y. H. Lee and G. Y. Yeom, J. Korean Phys. Soc. **47**, 74 (2005).
- [8] Y. H. Lee, C. H. Yi, M. J. Chung, and G. Y. Yeom, Surf. Coat. Technol. **474**, 146 (2001).
- [9] C. H. Yi, Y. H. Lee, D. W. Kim, and G. Y. Yeom, Surf. Coat. Technol. **163**, 723 (2003).
- [10] C. J. Lee, J. H. Park, Y. Huh, and J. Y. Lee, Chem. Phys. Lett. **343**, 33 (2001).
- [11] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 2367 (2000).
- [12] Z. Y. Juang, I. P. Chien, J. F. Lai, T. S. Lai, C. H. Tsai, Diam. Relat. Mater. **13**, 1203 (2004).
- [13] I. S. Altman, P. V. Pikhitsa, and M. S. Chio, Appl. Phys. Lett. **84**, 1126 (2004).
- [14] J. T. L. Thong, C. H. Oon, W. K. Eng, W. D. Zhang, and L. M. Gan, Appl. Phys. Lett. **79**, 2811 (2001).
- [15] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, E. E. B. Cambell, D. Malsch, and J. A. Schaefer, Appl. Phys. Lett. **85**, 4487 (2004).

## Field Emission Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Synthesized by Pin-to-Plate Type Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Jaebom Park, Sejin Kyung, and Geunyoung Yeom \*

*Dept. of Materials Sci. & Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746*

(Received January 12, 2006)

In this study, carbon nanotubes (CNTs) were grown on glass substrates coated with Ni/Cr by an atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition (AP-PECVD) and their structural and electrical characteristics were investigated as a possible application to the field emitter of field emission display (FED) devices. The substrate temperature (400 ~ 500°C) were varied and the grown CNTs were multiwall CNTs (at 500°C, 15 - 20 layers of graphene sheets, distance of each layer : 0.3nm, inner diameter: 10 - 15nm, outer diameter : 30 - 40nm). The ratio of defective carbon peak to graphite carbon peak of the CNTs grown at 500°C (C measured by fourier transform (FT)-Raman was 0.772  $I_D / I_G$  ratio. When field emission properties were measured, the turn-on field was 2.92V/ $\mu\text{m}$  and the emission field at 1mA/cm<sup>2</sup> was 5.325V/ $\mu\text{m}$

Keywords : Carbon nanotubes, Atmospheric pressure plasma, Field emission

\* [E-mail] gyyeom@skku.edu