

논문 16-12S-15

플라즈마 화학 기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 분석 및 전계방출 특성

Field Emission Characteristics and Growth Analysis of Carbon Nanotubes by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition

오정근*, 주병권**, 김남수*
(Jung-Keun Oh*, Byeong-Kwon Ju**, and Nam-Soo Kim*)

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 디스플레이용 차세대 신소재로서 많이 연구되고 있다[2-4]. 탄소나노튜브

의 전계방출 연구는 1995년 De Herr이 처음으로 높은 aspect ratio(지름대 직경비)의 장점을 이용하여, 전자방출 효율이 높고, 열방출특성 및 전기전도도가 우수한 전계방출 응용성을 발표한 이래로 계속 많은 연구가 이루어지고 있으며[5,6], 탄소나노튜브의 성장 방법에 의한 Growth mechanism 및 control분야는 많이 연구되어 있는 상태이다[7,8]. CVD방법은 탄소나노튜브 성장의 대면적 수직 배열, 높은 순도, 저온 공정등의 이점에 있어 많이 이용되고 있으며[9,10], 그 중에서도 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)방법은 저온 공정으로 박막에 arc discharge의 영향을 줄일 수 있어 탄소나노튜브 성장에 많이 쓰이는 방법이다[11-15].

본 연구는 PECVD장비로 촉매금속(Co)을 사용하여 탄소나노튜브를 성장하였다. 탄소나노튜브를

* : 충북대학교 반도체공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산48번지,
Fax: 043-274-9614
Corresponding Author : jkoh0405@empal.com)

** : 한국과학기술연구원 마이크로시스템
2003년 8월 11일 접수, 2003년 9월 17일 1차 심사완료,
2003년 10월 20일 최종 심사완료

FED(field emission display)로 응용하기 위하여, 디스플레이용으로 많이 사용하는 soda lime glass의 변형온도인 550 °C이하에서의 저온성장과 수직성장 측면에 연구의 중점을 두었다. 연구변수로는 촉매금속(Co)의 두께, 성장 속도, DC-bias 인가전압, dilution gas인 NH₃, H₂ gas plasma를 비교분석을 이용하였으며, 이를 통해서 탄소나노튜브의 구조 및 성장특성과 전계방출 특성을 조사해 보고자한다.

2. 실험

2.1 실험장치

실험에 사용된 시편은 Si wafer(p-type)위에 산화막을 1 μm를 증착하였으며, 그 위에 촉매금속(Co)을 RF magnetron sputtering으로 두께에 따른 탄소나노튜브 성장 경향성을 알아보기 위하여, 5~40Å 두께를 달리하여 증착하였다. 촉매금속(Co) 증착조건은 RF Power density값이 1.23 W/cm², Ar의 flow rate는 20 sccm이며, 상온에서 증착압력을 5 mTorr를 유지하였다.

그림 1은 본 연구에서 사용된 PECVD 실험장치이며, 탄소나노튜브의 수직성장을 위해 DC-bias를 사용하였고, 회전축에 의해 기판의 회전 및 높낮이를 조절 할 수 있게 하였다.

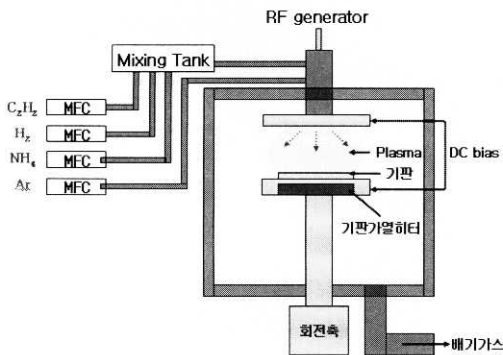


그림 1. PECVD 장비의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of PECVD.

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. 증

표 1. 촉매금속(Co) 전처리 & 탄소나노튜브의 성장 조건.

Table 1. Co catalyst metal pretreatment & CNTs growth condition.

Co catalyst metal Pretreatment	
Co thin film thickness	5~40 Å
NH ₃ or H ₂ 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 ₂ H ₂ :H ₂ or C ₂ H ₂ :NH ₃)	1:3 (30:90) , 1:2 (45:90)
Grow temperature	600~450 °C
Base pressure	2 × 10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	3 × 10 ² Torr
Growth time	5~10 min
Rf generator와 기판의 거리	3 cm

착한 촉매금속(Co) 기판을 substrate위에 올려놓고, R/P(Rotary Pump)로 10⁻³ Torr의 지진공과, T/P(Turbo Pump)로 10⁻⁶ Torr의 고진공을 만든다. Purging gas인 argon(Ar)을 20 sccm flow rate로 흘려주어 플라즈마를 띄우고 전처리(pretreatment) 온도까지 올려준다. 촉매금속을 나노 seed화 하기 위하여 dilution gas인 Hydrogen(H₂) 또는 ammonia(NH₃)를 90 sccm flow rate로 30분간 흘려주었다. 전처리(pretreatment)단계가 끝남과 동시에 carbon source gas인 Acetylene(C₂H₂)을 30~45 sccm으로 흘려주고 압력을 3 × 10² Torr로 유지한다. 탄소나노튜브의 수직성장을 위해 DC bias(600 V, 0.03 mA)를 가했으며, 성장 시간은 5~10분 동안 유지하였다. 탄소나노튜브 성장이 끝나면 Ar(argon)을 제외한 모든 gas를 잠그고, 실험에 관한 공정을 마무리하였다.

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 불

순물 함유정도를 확인하였다.

진계방출 특성을 측정하기 위하여 Cathode plate 은 active area ($1.84 \times 1.84 \text{ cm}$: 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. 진계방출 측정은 vacuum chamber 내에 10^{-6} Torr의 압력 하에서 anode와 cathode의 gap을 300-700 μm 변화시켜 수행하였고, 전류-전압특성은 Elektronix사의 HCN 140-6500으로 측정하였다. 그림 2에서는 탄소나노튜브의 진계방출 특성을 측정하기 위한 평판 이극관 램프의 기하학적 구조를 보여주고 있다.

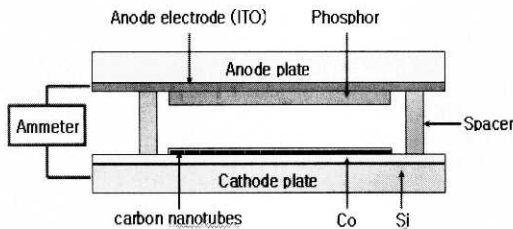
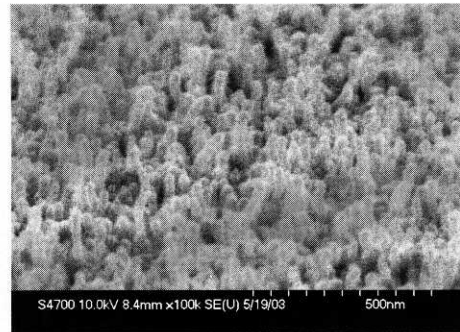


그림 2. 탄소나노튜브의 진계방출 특성을 측정하기 위한 평판 이극관 램프의 기하학적 구조.

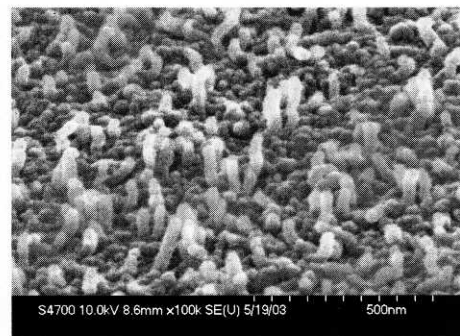
Fig. 2. Schematic diagram of diode structure with CNTs tips for the measurement of field emission properties.

3. 결과 및 고찰

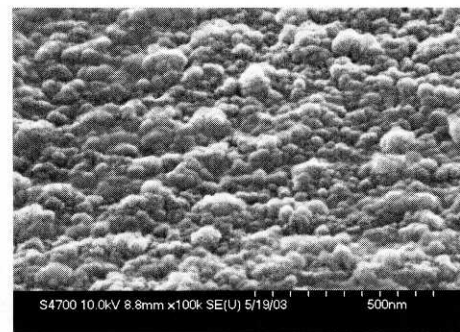
PECVD에 의한 탄소나노튜브 성장은 촉매금속의 두께에 의한 나노 seed형성, 온도, dilution gas에 의한 plasma 선택 및 source gas와의 비율 등에 영향을 미친다. 그림 3은 촉매금속(Co)의 두께를 5~40 Å까지 변화시켜 탄소나노튜브의 성장을 조사하였다. 두께가 얇을수록 탄소나노튜브의 밀도가 증가한 것을 보여준다. 이는 전처리단계에서 촉매금속의 두께가 얇을 경우는 H_2 에 의한 에칭에 의해 나노 seed가 잘 형성되었고, 두께가 두꺼울수록 나노 seed의 비형성으로 탄소나노튜브가 잘 성장하지 않았기 때문으로 사료된다.



(a)



(b)



(c)

그림 3. 촉매금속 두께에 따른 탄소나노튜브 성장 비교 (a) 5 Å (b) 15 Å (c) 40 Å.

Fig. 3. CNTs growth by Co thin film thickness (a) 5 Å (b) 15 Å (c) 40 Å.

그림 4, 5, 6에서는 희석가스(dilution gas)로 H_2 와 NH_3 gas plasma를 사용했을 때의 탄소나노튜브 성장변화를 조사하였다. 그림 4(a)와 4(b)는 NH_3 와 H_2 gas plasma에 따른 전처리로 H_2 gas를

사용했을 경우가 etching에 따른 나노 seed가 잘 형성됨을 보여주었으며, 이에 따른 탄소나노튜브 성장인 그림 4(c), 4(d)에서도 나노 seed가 잘 형성된 H₂ gas가 수직성장이 잘 되었음을 보여 주었다.

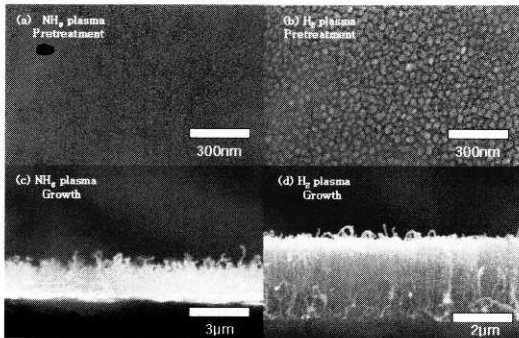


그림 4. NH₃, H₂ gas에 따른 전처리 및 탄소나노튜브 성장.
Fig. 4. Pretreatment & growth of the CNTs by NH₃, H₂ gas.

그림 5에서는 위의 H₂와 NH₃ 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 촉매금속속에 도달하는 비율이 감소하기 때문이다. 따라서 촉매금속의 밀도가 증가하면 성장 시 CNTs간의 기대는 효과가 증가하고, 성장속도 면에서 탄소나노튜브가 초기에는 빨리 성장하다가 어느 시점에서는 성장속도가 저하되어, 꼬이는 현상을 보이게 되는데, 성장속도를 빠르게 하면, 수직성장의 가능성이 많아지리라 생각된다. 그림 6에서는 NH₃와 H₂ gas plasma의 탄소나노튜브 성장 온도에 따른 성장률을 보여주고 있다. 두 Gas가 탄소나노튜브의 성장에 미치는 영향으로 NH₃를 사용했을 경우에는 600 ℃까지 탄소나노튜브가 성장되었지만, H₂의 경우에는 450 ℃이하까지 성장이 가능하였다. 또한 높은 온도에서는 가스의 활성에너지가 크기 때문에 성장이 빨리 이루어졌으나, 온도(450 ℃이하)를 내릴수록 성장의 경향성이 감소하였다. 따라서 위의 실험결과에서, NH₃보다 H₂를 사용하였을 경우에 탄소나노튜브의 길이가 길고, 저온, 수직 성장이 가능하였다.

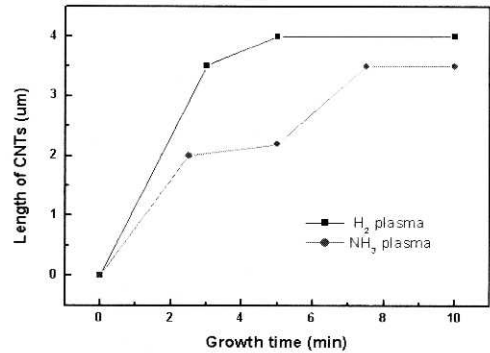


그림 5. 탄소나노튜브의 성장 시간 Vs 성장 길이.
Fig. 5. Growth time Vs length of the CNTs.

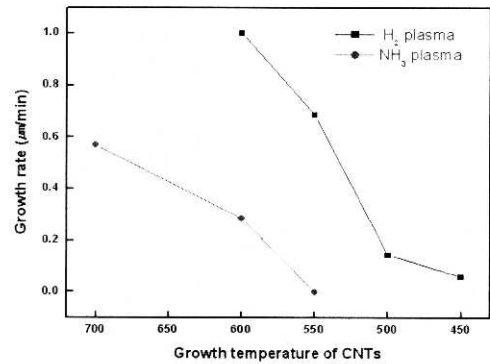


그림 6. NH₃, H₂ gas plasma에서 탄소나노튜브 성장온도에 따른 성장률.
Fig. 6. The growth rate of carbon nanotubes as a function of the growth temperature during NH₃, H₂ gas plasma process.

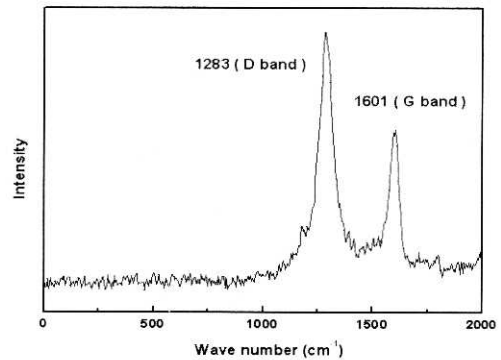
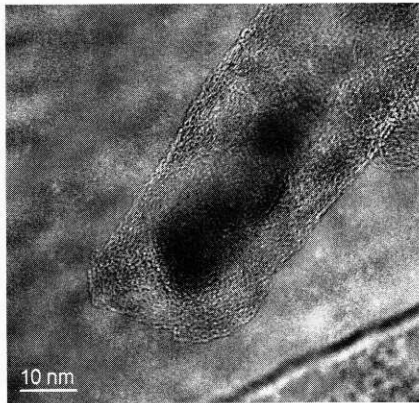
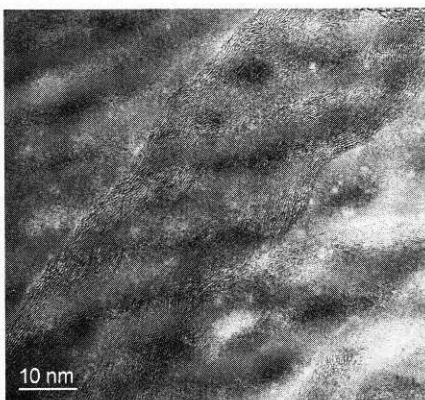


그림 7. 탄소나노튜브의 라만 스펙트라.
Fig. 7. Raman spectra of the CNTs.

그림 7은 합성된 탄소나노튜브의 구조적 특성을 분석하기 위한 FT(Fourier Transformed) Raman spectrum이다. TEM은 샘플의 결정구조를 분석하는데 용이하나, Raman 분석법은 표면결정상태 및 표면 반응을 짧은 시간에 분석하는데 용이하다. 그림 7의 Raman 분석에서 탄소질 불순물에 해당하는 구조적 결함이 있는 1283 cm^{-1} 부근에서 graphite disorder에 의한 D peak가, 탄소나노튜브에 해당되는 1601 cm^{-1} 부근에서 graphite에 의한 G peak가 나타나게 된다. 따라서 본 실험에서 성장시킨 탄소나노튜브는 불순물들이 다소 포함되어 있긴 하나, 잘 생성된 탄소나노튜브임을 알 수 있다.



(a)

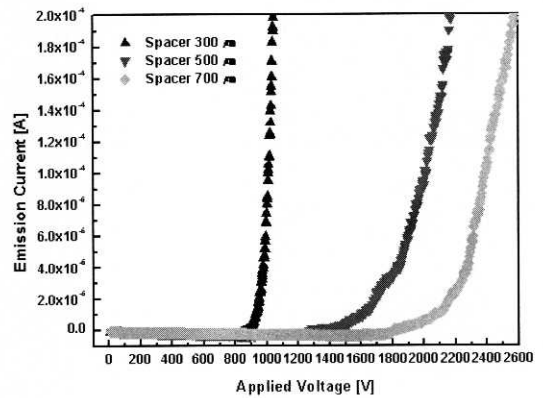


(b)

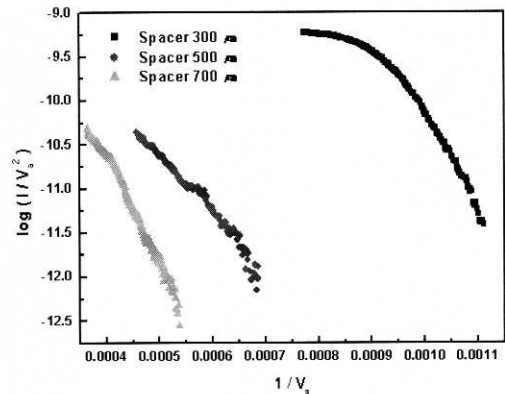
그림 8. 탄소나노튜브의 TEM 이미지.
(a) CNTs의 팁 부분 (b) 중간부분

Fig. 8. TEM images of the CNTs.
(a)Tip-end of the CNTs (b) mid-circle

그림 8은 생성된 탄소나노튜브의 구조를 분석하기 위하여 TEM을 관찰하였다. 성장된 탄소나노튜브는 속이 비어 있는 다중벽나노튜브(multiwall nanotubes)의 구조임을 알 수 있으며, 성장 핵인 촉매금속(Co)가 탄소나노튜브의 끝 부분에 존재하는 것으로 보아 성장원리 중 tip growth model임을 확인할 수 있다. 끝 부분 및 중간에서의 탄소나노튜브의 직경은 일정하게 30 nm를 유지하며, 중간에 10 nm의 빈 공간이 있다. 촉매금속의 Grain size는 15 nm 크기를 보여주고 있다.



(a) spacer가 변화할 때의 방출전류



(b) 방출전류의 Fowler-Nordheim Plot

그림 9. 탄소나노튜브의 전기 방출 특성.

Fig. 9. Field emission characteristics of the CNTs (a) Current-Voltage characteristics (b)Fowler-Nordheim Plot of the CNTs.

탄소나노튜브의 전계 방출 특성은 space gap(spacer)의 길이를 변화시켜, 방출전류 및 turn-on 전압을 조사하였다. 그림 9(a)와 같이, spacer간격이 300 μm , 500 μm , 700 μm 일 때 turn-on field는 각각 2.78 $V/\mu\text{m}$, 2.86 $V/\mu\text{m}$, 2.6 $V/\mu\text{m}$ 가 나왔으며, 전류특성은 그림 9(b)에서 직선 영역이 존재하는 것으로 보아, 방출전류는 Fowler-Nordheim 전류임을 확인하였다[16]. 그림 9는 spacer를 변화시켜 방출전류의 특성을 조사한 것인데, spacer가 커질수록, 동일한 전압에서 방출전류는 작아지며, turn-on 전압은 증가하였다. cathode와 anode사이에 일정한 전압을 가할 때, spacer가 커지면 탄소나노튜브의 팁 끝에 작용하는 유효전계가 상대적으로 작아짐으로써, 방출전류도 작아지는 것으로 사료된다.

그림 10에서는 탄소나노튜브의 전계방출 이미지를 보여주고 있으며, 현재 탄소나노튜브의 FED적용에 따른 문제점으로 전계방출의 균일성을 들 수 있다. 이러한 전계방출 균일성에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 탄소나노튜브의 분포, 균일한 길이, 직경, 기관간의 접촉저항, 튜브 끝의 형상에 의한 영향이라고 사료된다[17].

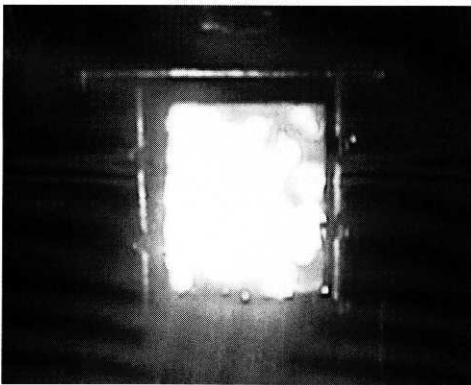


그림 10. 탄소나노튜브의 전계방출 모습.
Fig. 10. Field emission image of CNTs.

4. 결 론

탄소나노튜브는 PECVD장비에 의해 합성했으며, CNTs-FED에 응용하기 위하여, 촉매금속(Co)의 두께, 성장속도, DC-bias, dilution gas를 이용한

NH_3 , H_2 gas plasma 비교하였다. 탄소나노튜브의 성장은 촉매 층의 두께가 얇을수록 나노 seed가 잘 형성되었고, 성장한 탄소나노튜브의 직경과 수율은 이에 비례하여 증가하였으며, NH_3 보다 H_2 gas plasma로 성장하였을 때 저온(450 $^\circ\text{C}$ 이하), 수직성장이 가능하였다. TEM 분석 결과 탄소나노튜브의 직경은 일정한 30 nm를 유지하며, 중간에 10nm의 빈 MWNT(Multi-wall nanotubes)였다. 탄소나노튜브 끝부분에는 Co tip의 15 nm 크기를 갖는 Tip growth model 방식으로 성장한 것임을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 방출전류의 특성은 spacer를 변화시켜 조사하였으며, spacer가 커짐에 따라 turn-on 전압은 증가하였다. turn on field는 2.6 $V/\mu\text{m}$ 와 FN plot에서는 일직선의 형태를 보여주고 있다. PECVD 방법에 의한 탄소나노튜브는 우수한 전기적 특성 즉 높은 방출전류 및 낮은 turn-on전압 특성 및 전계방출의 균일성(uniformity)을 보여주고 있다. 이와 같은 실험에 의한 성장 및 전계방출 특성은 고휘도 광원으로써 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, and 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] Young Chul Choi, Dae Woon Kim, Tae Jae Lee, Cheol Jin Lee, and Young Hee Lee, "Growth mechanism of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrates", *Synthetic Metals*, Vol. 117, p. 81, 2001.
- [8] Jean-Christophe Charlier, Alessandro De Vita, Xavier Blase, and Roberto Car, "Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes", *Science*, Vol. 275, p. 647, 1997.
- [9] Yoon Taek Jang, Yun-Hi Lee, Byeong-Kwon Ju, Jin Ho Ahn, Chang-Ki Go, and Gong-Seog Park, "Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube-electron gun", *Vacuum*, Vol. 68, p. 79, 2003
- [10] 정성희, 김광식, 장건익, 류호진, "플라즈마 화학 기상 증착법에서 DC bias 가 인가된 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 4호, p. 367, 2002.
- [11] J. I. B. Wilson, N. Scheerbaum, S. Karim, N. Polwart, P. John, Y. Fan, and A. G. Fitzgerald, "Low temperature plasma chemical vapour deposition of carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, p. 918, 2002.
- [12] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [13] Young Chul Choi, Dong Jae Bae, Young Hee Lee, Byung Soo Lee, In Taek Han, Won Bong Choi, Nae Sung Lee, and Jong Min Kim, "Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Synthetic Metals*, Vol. 108, p. 159, 2000.
- [14] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, "Synthesis of large arrays of well aligned carbon nanotubes on glass", *Science*, Vol. 282, p. 1105, 1998.
- [15] J. H. Han, C. H. Lee, D. Y. Jung, C. W. Yang, J. B. Yoo, C. Y. Park, H. J. Kim, S. G. Yu, W. Yi, G. S. Park, I. T. Han, N. S. Lee, and J. M. Kim, "NH₃ effect on the growth of carbon nanotubes on glass substrate in plasma enhanced chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 409, p. 120, 2002.
- [16] R. H. Fowler and D. L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields". *Proc. R. Soc. London, Ser. A*119, p. 173, 1928.
- [17] D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, S. Liu, T. Sakurai, and E. G. Wang, "Universal field-emission model for carbon nanotubes on a metal tip", *Appl. phys. Lett.*, Vol. 80, No. 3, p. 506, 2002.