

HIP에 의해 합성된 CN nanostructures의 구조 및 전계방출 특성

Structure and Electron Emission Properties of CN Nanostructures Obtained by HIP Apparatus

오정근^{***}, 이양두^{*}, 문승일^{*}, 양석현^{**}, 이윤희^{**}, 김남수^{*}, 주병권^{*}
(Jung-Keun Oh^{***}, Yang-Doo Lee^{*}, Seung-IL Moon^{*}, Seok-Hyoun Yang^{**}, Yun-Hi Lee^{**},
Nam-Soo Kim^{*}, and Byeong-Kwon Ju^{*})

Abstract

The CN(carbon nitrogen) nanofibers were formed by HIP(high isostatic pressure) process. From the field emission measurement, CN nanofibers shows an excellent characteristics of emitter, better than CNT's and carbon nanofibers. The structures obtained can be divided into three groups : bamboo-like fibers, corrugated structures and bead necklace-like fib res. Emission properties of CN nanofibers were investigated for spacing, between anode and cathode, variation. Turn-on fields was 1.4 V/ μ m. The time reliability and light emission test were carried out for about 100 hours. We suggest that CN nanofibers can be possibly applied to the high brightness flat lamp because of low turn-on field and time reliability

Key Words : Carbon nitrogen nanofiber, High isostatic pressure, Field emission, Flat lamp

1. 서론

전자방출원으로서의 탄소나노재료 이용 가능성에 대한 과학적인 관심이 증대되고 있다[1-3]. 탄소나노튜브(CNT)를 포함한 탄소나노재료는 낮은 전계에서(~ 5 V/ μ m) 높은 전류방출이($1A/cm^2$ 이상) 발생하여 음극선 전자방출 소자에 이용되고 있다[2-6]. 순수한 nitrogenated carbon(C/N), quasi-aligned silicon carbon nitride(SiCN) 나노재료는 음극선 방출소자의 대안 물질로 상당한 관심을 끌고 있다[7-10]. R.Kurt등은[7] PE-HF-CVD를 이용하여 C/N 나노튜브를 패터닝에 합성하여 전계방

출 특성을 조사했다. 실험에 사용된 C/N 나노튜브는 직선적 형상이 아닌 꼬여 있는 형상을 보이며, 튜브의 길이는 10-50 μ m, 직경은 50-1000 nm로 nitrogen 농도는 4.3%이다. turn on voltage는 4.7 V/ μ m, 전류 밀도는 10 $\mu A/cm^2$ 로 측정되었다. CN 나노튜브는 전계방출특성면에서, 순수 탄소나노튜브와 잘 구별되는데, 50 nm보다 얇은 CN 나노튜브에서는 onset field가 3 V/ μ m이하로 관찰되었다.

전계방출특성에서 C-N bonds 농도의 영향은 Y.K. Yap등에 의해 연구되었다[8]. 4면체 C-N bonds의 높은 농도에서는 전자방출을 위한 문턱전압이 낮고, 이중 C=N bonds의 낮은 농도에서는 전자방출이 더 높다. G.Y.Zhang등[9]에 의하면 carbon-nitride nanobells은 약 2% nitrogen이 함유되었을 때 생성되는데 onset voltage는 약 1 V/ μ m이며 threshold field는 대략 10 V/ μ m이다. ab initio 계산에 의한 연구를 통하여, 탄소나노재료의 open edges상태에서는 매우 높은 전자 밀도를 가지고 있다고 지적했다.

* : 한국과학기술연구원 마이크로시스템
(서울 성북구 하월곡동 39-1,
Fax: 02-958-5692

Corresponding Author : jbk@kist.re.kr

** : 충북대학교 반도체공학과

*** : 고려대학교 물리학과

2003년 5월 19일 접수, 2003년 6월 10일 1차 심사완료,
2003년 7월 15일 최종 심사완료

CVD 기술에서 얻어진 SiCN 나노튜브의 turn-on field는 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 이고, 전계방출전류가 $4.5 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 일 때는 $36.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 였다.

Blank 등 [11, 12]에 의해 고안된 HIP(high isostatic pressure)의 방법을 이용했을 때는, nitrogen 농도가 18% 이상인 탄소나노재료들을 얻었다. 높은 가스 압력에서는 화학적 전위와 확산 계수의 차이로 인하여 화학적 반응을 증진시켰다. 이 방법은 CVD 기술보다 나노 구조의 넓은 범위와 C-N 나노튜브에서 높은 nitrogen 농도의 폭넓은 범위를 제공한다.

본 논문에서는 HIP에 의해 형성된 CN nanofibers의 구조 및 nitrogen 농도와 전계방출 특성을 분석 고찰하여, CN nanofibers를 전계방출 원으로 사용하여 평면광원으로 응용하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

CN 나노재료는 350MPa의 최대 압력 값과, 히터의 내부직경이 40mm, 높이 125mm 갖는 HIP 장비에서 합성하였다.

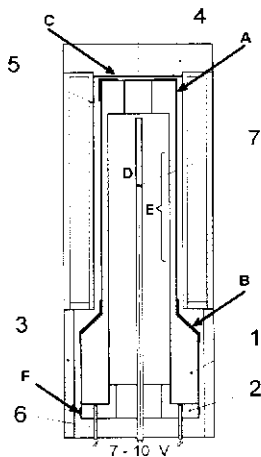
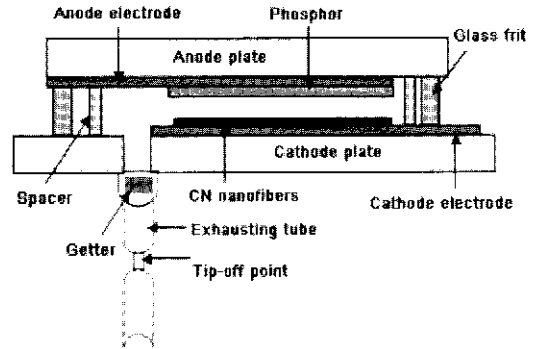


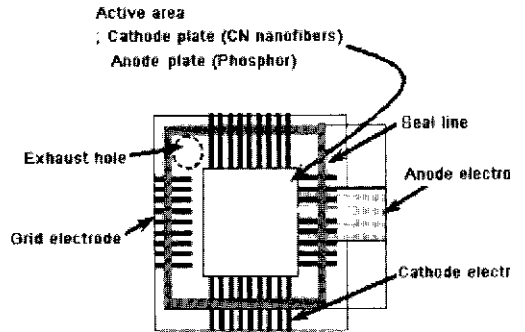
그림 1. HIP 가열기의 설계도.
 Fig. 1. The scheme of the heating unit of the HIP - apparatus.
 1 - graphite heater; 2 - contacts;
 3 - carbon ring; 4 - upper cover;
 5 - heat shield; 6 - power supply;
 7 - thermocouple.
 A ~ F - deposition zones.

그림 1에서는 graphite 히터와 히터 차폐기를 보여주고 있다. 히터 차폐기는 ring3, plug4, cylinder 5개가 포함된 graphite로 제작했다. 0.7 mm 동일 두께의 heating zone은 heater1의 중간부분에 만들어졌으며, 탄소나노재료의 증착은 heater의 윗 부분에서 주로 형성되었다.(zone A).

실험의 세부적인 진행은[10] argon과 nitrogen의 혼합 가스를 사용하여 75MPa 압력에서, 40분 동안 합성했으며, hot zone의 온도는 1400°C 이상이다.



(a)



(b)

그림 2. CN nanofibers 평판 램프 패키지의 기하학적 구조 : (a) 패키징된 CN nanofibers 평판 램프 단면구조 (b) 1인치 평면구조.
 Fig. 2. The geometrical structure of vacuum packaged CN nanofibers flat lamp; (a) packaged diode type CN nanofibers flat lamp sectional diagram and (b) 1-inch flat lamp structure.

탄소 evaporation은 저항에 의한 전기적 가열로 이루어지며, nitrogen 함유에 의해 향상된다. 이 같은 이유는 nitrogen이 히터 표면에서 C-N cluster 형성과 Gas단계 전이 때문에 탄소 evaporating이 향상되는 것으로 사료된다.

Carbon deposit은 scanning electron microscope (SEM:Hitachi S-4300)와 scanning transmission electron microscope (STEM:VG 601 UX STEM) 을 이용하여 분석하였다.

Cathode plate에 Cr로 cathode 전극을 형성 시킨 후 active area (1.84 × 1.84 cm : 1-inch) 내에 CN nanofibers를 screen printing을 실시하였다.

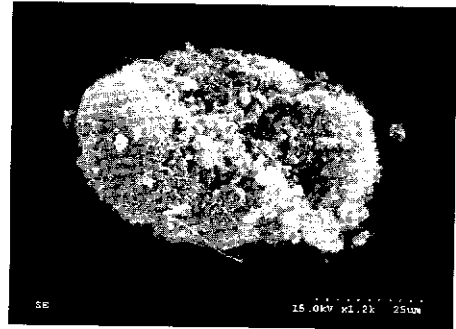
Anode plate는 ITO (Indium Tin Oxide)로 코팅된 soda lime glass를 사용하여 ITO 전극 및 active area를 형성시켰고, 그 위에 ZnS green 형광체를 증착 시킨 후 burn out 공정을 실시하였다. 전계방출 측정은 vacuum chamber 내에 10⁻⁶ Torr의 압력 하에서 anode와 cathode의 gap을 300 - 900 μm 변화를 시켜 수행하였다. I-V와 Field emission lifetime은 F.u.g. Elektronix로 측정하였다. 그림 2에서는 패키징된 CN nanofibers 평판이극관 램프의 기하학적 구조를 보여주고 있다. 그림 2(a)는 1인치 diode-type의 spacer가 500 μm인 패키징 평판 램프의 단면도이고, 그림 2(b)는 평면도를 보여주고 있다.

Anode와 cathode기판은 위의 방법에 의해 제작하였으며 scalant는 glass frit를 사용하여 cathode plate, anode plate와 exhaust tube(배기홀)를 각각 정렬시켜 N₂분위기로 420℃에서 소성시켰다. 이후 getter (ST122)를 배기용 세관 내부에 주입하고, 패닉을 vacuum chamber에 연결한 후에 10⁻⁶ Torr까지 pumping-out 공정을 수행하고 유리세관을 응용시켜 봉지하였다. 이와같이 패키징된 1-inch diode type CN nanofibers flat lamp를 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3는 HIP에 의해 합성된 CN nanofibers의 SEM 사진이다. 그림 3(a)는 cluster이고, 그림 3(b)는 확대한 사진이다. CN nanofibers는 100-150 nm의 직경과 10 μm이상의 길이로 성장하였다.

Nitrogen 압력의 증가는 탄소 증착의 증가와 구조 형태 변화의 원인이 된다. 이는 활성가스의 이동과 온도 변화에 따른 활성화 기체의 반응으로 설명된다.



(a)



(b)

그림 3. HIP로 합성한 carbon -nitrogen(CN) nanofibers의 SEM 이미지 ; (a)저배율 (×1.2k) (b) 고배율 (×5k).

Fig. 3. SEM image of carbon-nitrogen (CN) nanofibers formed by HIP; (a) low magnification (×1.2k) and (b) high magnification (×5k).

Nitrogen 원자 포함에 따른 탄소층의 필 특성은 대나무 구조(bamboo-like fibers), 주름진 구조(corrugated structures) 그리고 구슬목걸이 구조(bead necklace-like fibers)의 세가지 그룹을 형성한다. Electron energy loss spectroscopy(EELS)분석에서는 튜브안에 nitrogen의 존재를 보여주는데, EELS spectra의 301 eV 피크는 육각격자에서 graphite를 대신할 3개의 nitrogen 원자에 해당된다.

우리는 등거리 격자의 대나무 구조 나노튜브와(그림 4(a)), 주름진 얇은 벽의 구슬 목걸이 구조(그림 5(a)), 얇고 벽이 완전히 형성되지 않은 주름진 구조의 nanofibers (Cor-fibers) (그림 6(a)) 그리고 스프링 구조를(그림 6(b)) 발견하였다.

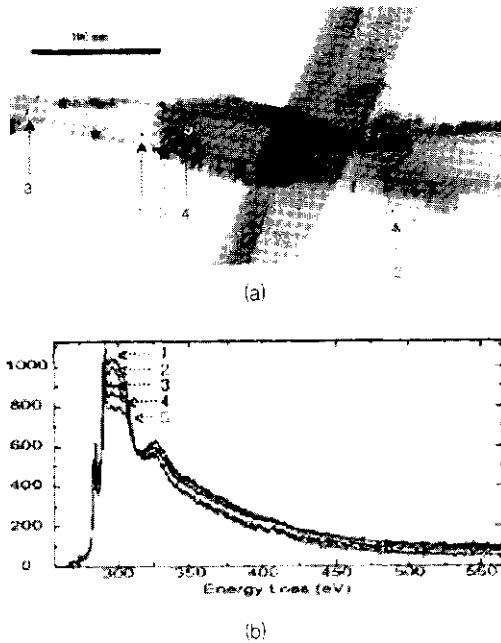


그림 4. 대나무 구조의 nanotube의 HRTEM이미지(a)와 EELS 분석(b).
 Fig. 4. HRTEM image of bamboo like nanotube(a) and the corresponding EELS spectra in selected points(b).

EELS spectra에서 대나무 구조 fibers의 nitrogen 농도는 대략 3~4%로 이에 대응되는 spectra는 그림 4(b)에서 보여준다. 그리고 주류진 구슬 목걸이 구조에서는 8.5%이다.

Nanofibers에서의 전자방출 onset field 낮은 값은 nitrogen 함유에 따른 구조와 물질 특성 변화로 설명할 수 있다. HIP 장비의 높은 argon 압력상대에서는 작은량의 탄소나노재료가 형성되는데, 대개 원통형의 나노튜브인 반면에 상대적으로 많은 여러 다른 성분의 nanofibers는 nitrogen 대기의 동일한 압력-온도에서 형성된다. nanofibers 안에서는 물질치는 것과 같은 C-N층의 교차된 곡선을 볼수 있다[13]. 유사한 나노재료의 fiber안에는 graphene 층과 교차하는 복잡한 구조를 가진 대나무 구조, 구슬 목걸이 구조, 주류진 구조의 fibers를 발견했다. Fiber 안쪽에 곡선모양의 교차하는 graphene 층은 nitrogen 원자가 포함되어 있기 때문이다. 그것은 질소가 graphene 층 가장자리에 탄소원자들이 대체되면서 구부러지게 되는데[14], 이 같은 주류진 구조는 nitrogen과 탄소원자간의

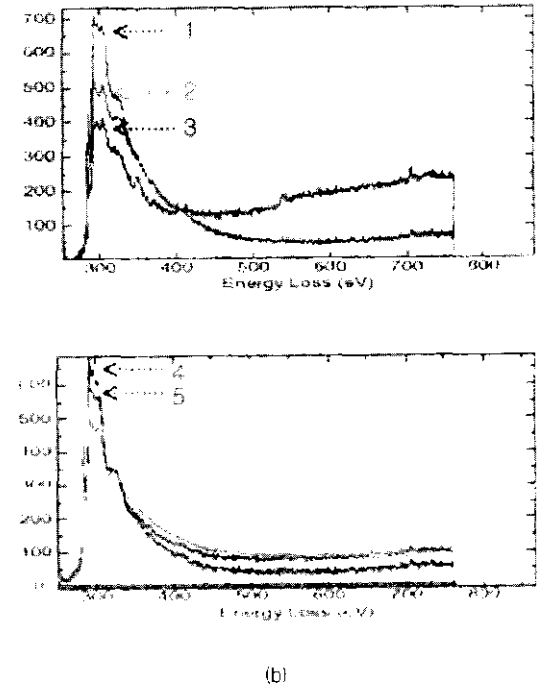
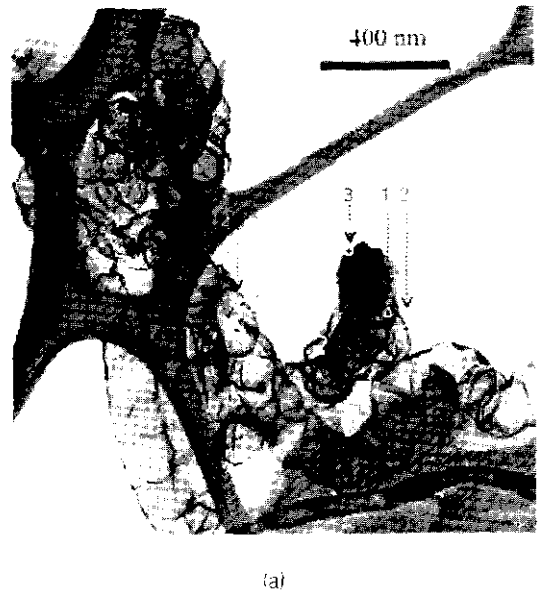
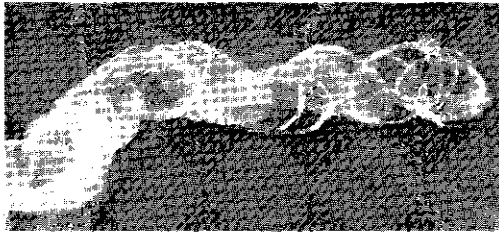
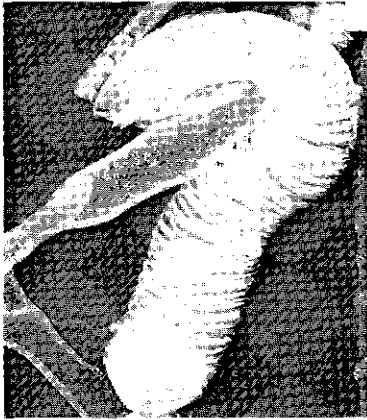


그림 5. 주류진 구슬 목걸이 모양의 HRTEM이미지(a)와 EELS 분석.
 Fig. 5. HRTEM image of bead necklace like nanotube (a) and the corresponding EELS spectra in selected points (b).



(a)



(b)

그림 6. 주름진 구조의 nanofibers(a)와 스프링 구조의 nanofiber(b).

Fig. 6. HRTEM image of corrugated nanofiber (a) and spring-like nanofiber (b).

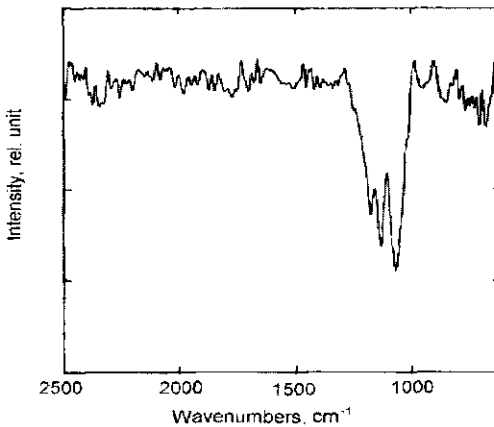


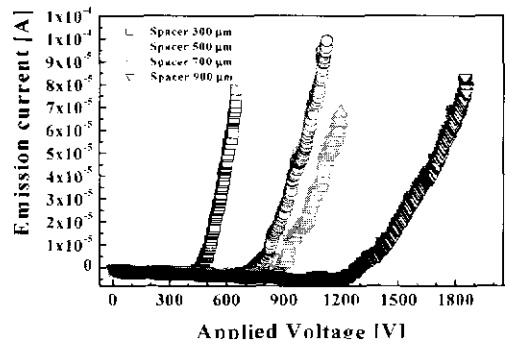
그림 7. CN nanofiber의 적외선 분광분석.

Fig. 7. IR spectra of CN deposit obtained in HIP unit.

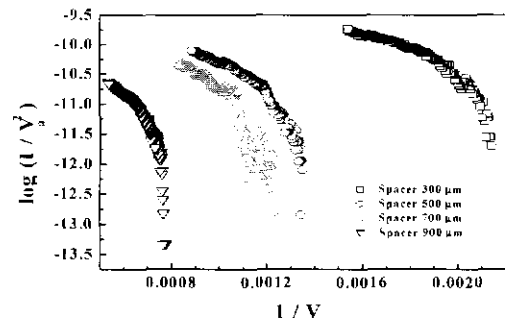
pyridine형성에 의한 것으로 설명할 수 있다[15].

이 같은 특성은 주로 graphene층 가장자리에서 나타난다. graphite격자에서 nitrogen은 이 같은 구조결함을 이루게 한다. C-C 그리고 C-N 결합 길이의 차이가 작지만 (각각 0.1422 그리고 0.1429 nm) [16], 성장중의 큰 내부 장력과 탄성변형 그리고 층이 휘는 요인으로 작용된다. 또한 내부층은 fullerene 같은 구조의 형성으로 설명할 수 있다 [17]. C-N 상호 작용에서 graphite면은 nitrogen에 의한 탄소원자의 치환 형태가 일어나지만 큰 범위에서는 내부결합과 결합 그리고 sp³결합을 한다.

탄소나노재료의 IR-spectroscopy 분석에 의하면, single C-N결합으로 이루어진 것으로 보인다. 그림 7의 1100 대역에서는 C-N의 단일결합에 따른 진동 주파수로 생각된다[18]. 이 같은 단일 C-N결합은 전기방출특성의 향상되는 요인으로 사료된다[8].



(a)



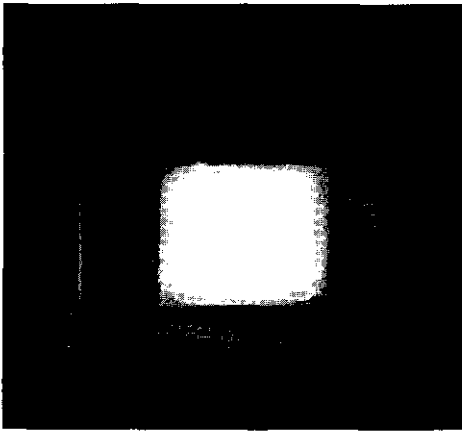
(b)

그림 8. CN nanofibers의 전기 방출 곡선(a)과 FN 곡선 (b).

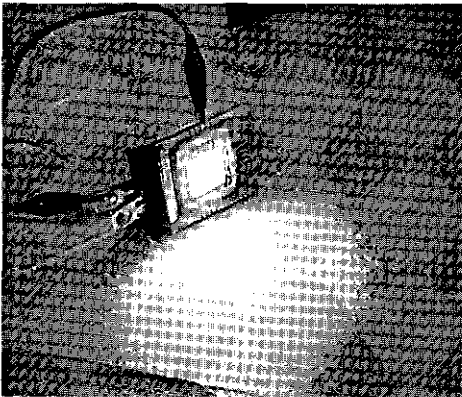
Fig. 8. Field emission curve (a) and the corresponding Fowler-Nordheim plot of the CN nanofibers (b).

그림 8(a)에서는 CN nanofibers의 전계방출곡선을 보여주고, 그림 8(b)에서 Fowler-Nordheim 보여주고 있다. Spacer간격이 300 μm , 500 μm , 700 μm , 그리고 900 μm 일 때 turn on field는 각각 1.56 V/ μm , 1.48 V/ μm , 1.2 V/ μm 그리고 1.44 V/ μm 가 나왔다.

그림 9는 1.78 V/ μm 전계에서의 CN nanofibers 전계방출의 모습으로, 활성영역 전면에서의 전계방출과, 균일도가 아주 뛰어나다.



(a)



(b)

그림 9. 1.78 V/ μm 전계에서 CN nanofibers의 평면 전계 방출 사진(a) 옆면 사진 (b).

Fig. 9. Field emission image of packaged CN nanofibers at applied electric field of 1.78 V/ μm ; (a) the front view and (b) the side view.

CN nanofibers의 전계방출 안정성은 1×10^6 Torr의 압력에서 실험하였다. 그림 10은 103시간 동안 1.36 V/ μm 의 전계에서 동작하는 방출 전류의 안정성을 보여주고 있는데, 1인치 평판 램프 전면에서 100-200 μA 가 방출되었다. 전계방출 전류가 첫 부분에 심하게 흔들리는 것은, 전계에 의한 스트레스로 사료된다. 이후에 장시간동안 CN nanofibers의 전자 방출은 안정화되고, 200 μA 의 전류 변동은 10%이하임을 알 수 있다.

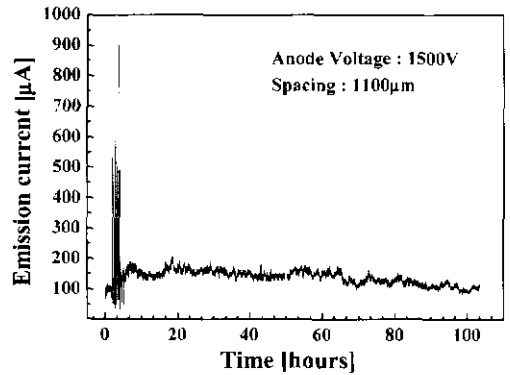


그림 10. 1500 V에서의 CN nanofibers의 전계 방출 수명 측정.

Fig. 10. Field emission lifetime (I vs time) of the CN nanofibers tested with applied voltage of 1500V.

Soda lime glass에 성장시킨 CNTs의 turn-on voltage는 약 3.4~3.6 V/ μm 라고 보고 되었다[19]. 전계방출측정에서 CN nanofibers에서의 표면결합과 nitrogen이 도핑된 CN nanofibers는 CNTs보다 전자 방출 특성이 좋은 것으로 나타났다[15]. 전자는 대개 CNTs의 위 끝부분에서 방출된다[20]. 그러나 CN nanofibers의 위 끝부분외에 옆면에서도 방출되는 것으로 사료된다. graphene 층에서 nitrogen을 가진 탄소원자의 치환은 sp^3 탄소의 주름과 형태, 전자 친화력으로 전계방출 특성이 좋아지게 된다. 게다가 nitrogen 원자는 fiber의 전자구조와 전계방출특성 향상에 큰 영향을 미친다.

Fowler-Nordheim(FN)이론에 의하면[21] 높은 전계에서는 금속성 물질의 전계방출 경향이 나타난다. $\log(I/V^2)$ vs. $1/V$ 의 이론에 따라 직선 그래프가 예상되지만, 그림 8(b)의 FN plots에서는 완전한 일직선이 아님을 보여주고 있다. 이는 전계

방출에서 FN이론의 전환은 전자방출원의 기하학적 구조와, 챔버에서의 space charge 영향, 그리고 CN nanofiber 방출원과 기관간의 접촉저항 변화에 따른 것으로 사료된다[22-24].

4. 결 론

CN nanofibers는 HIP장비에 의해 합성했다. 전계방출촉진에서 CN nanofibers는 CNTs나 carbon nanofibers보다 좋은 특성을 보여주고 있다. 이와 같은 CN nanofibers가 전계방출원으로 사용되면 고휘도 광원으로서 얇고 가벼우며 저소비전력, 대면적, 고휘도 CN nanofibers flat lamp 개발이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 핵심기반기술개발사업 중 산업기초기술연구개발사업의 지원과, 과학기술부에 의한 21세기 프론티어 연구개발사업인 지능형 마이크로시스템개발사업(<http://www.microsystem.re.kr>)의 연구비 지원을 받아 수행되었다.

참고 문헌

[1] Yahachi Saito and Sashiro Uemura, "Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources", *Carbon*, Vol. 38, p. 169, 2000.

[2] B. S. Satyanarayana, J. Robertson, and W. I. Milne, "Low threshold field emission from nanoclustered carbon grown by cathodic arc", *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, p. 3126, 2000.

[3] A. N. Obratsov, I. Yu. Pavlovski, and A. P. Volkov, "Field electron emission in graphite-like films" *Thechn. Phys.*, Vol. 46, p. 1437, 2001.

[4] Yun-Hi Lee, Yoon-Taek Jang, Dong-Ho Kim, Jin-Ho Ahn, and Byeong-kwon Ju. "Realization of gated field emitters for electrophotonic applications using carbon nanotube line emitters directly grown into submicrometer holes", *Adv. Materials*, Vol. 13, No. 7, p. 479, 2001.

[5] Y. T. Jang, Y. H. Lec, B. K. Ju, J. H. Ahn, C. K. Go, and G. S. Park, "Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube-electron gun", *Vacuum*, Vol. 68, p. 79, 2003.

[6] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.

[7] R. Kurt, J. M. Bonard, and A. Karimi, "Structure and field emission properties of decorated C/N nanotubes tuned by diameter variations" *Thin Solid Films*, Vol. 398-399, p. 193, 2001.

[8] Y. K. Yap, S. Kida, Y. Wada, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, "Effect of carbon nitride bonding structure on electron field emission". *Diamond and Related Materials*, Vol. 9, p. 1228, 2000.

[9] G. Y. Zhang, X. C. Ma, D. Y. Zhong, and E. G. Wang, "Polymerized carbon nitride nanobells", *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, No. 11, p. 9324, 2002.

[10] F. G. Tarntair, C. Y. Wen, L. C. Chen, J. J. Wu, K. H. Chen, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, W. K. Hong, and H. C. Cheng, "Field emission from quasi-aligned SiCN nanorods", *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 18, p. 2630, 2000.

[11] V. D. Blank, E. V. Polyakov, B. A. Kulnitskiy, A. A. Nuzhdin, Yu. L. Alshevskiy, U. Bangert, A. J. Harvey, and H. J. Davock, "Nanocarbons formed in a hot isostatic pressure apparatus". *Thin Solid Films*, Vol. 346, p. 86, 1999.

[12] V. D. Blank, I. G. Gorlova, J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, A. B. Ormont, E. V. Polyakov, J. Sloan, D. N. Zakharov, and S. G. Zybtev, "The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure", *Carbon*, Vol. 38, p. 1217, 2000.

[13] V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, D. V. Batov, U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa, and A. J. Harvey, "Transmission electron microscopy studies of nanofibers formed on

- Fe₇C₃-carbide", *Diamond and Rel. Mat.*, Vol. 11, p. 931, 2002.
- [14] Niklas Hellgren, Mats P. Johansson, Esteban Broitman, Lars Hultman, and Jan-Eric Sundgren, "Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering", *Phys. Review B*, Vol. 59, No. 7, p. 5162, 1999.
- [15] M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Ruhle, J. P. Zhang, and A. K. Cheetham, "Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 25, p. 3932, 1999.
- [16] M. Inagaki, H. Tachilawa, T. Nakahashi, H. Konno, and Y. Hishiyama "The chemical bonding state of nitrogen in kapton derived carbon film and its effect on the graphitization process", *Carbon*, Vol. 36, No. 7, p. 1021, 1998.
- [17] H. Sjoström, S. Stafström, M. Boman, and J. E. Sundgren, "Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, No. 7, p. 1336, 1995.
- [18] Z. John Zhang, Shoushan Fan, and Charles M. Lieber, "Growth and composition of covalent carbon nitride solids", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 26, p. 3582, 1995.
- [19] Yang-Doo Lee, Duck-Jung Lee, Yun-Hi Lee, Jae-Eun Yoo, Jeung-Hoon Park, Bong-Chul Kim, and Byeong-kwon Ju. "Flat Lamp Fabrication Using CNTs Grown on Glass Substrate", *IDW'02*, p. 1903, 2002.
- [20] N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, Y. Shintani, K. Nishimura, and A. Hiraki, "Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 3, p. 526, 2002.
- [21] R. H. Fowler and D. L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields". *Proc. R. Soc. London, Ser. A*119, p. 173, 1928.
- [22] 황한욱, 김용상, "진공아크방전으로 제작된 다이아몬드상 탄소 박막이 코팅된 실리콘 전계 방출 소자의 전계 방출 특성", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 4호, p. 326, 2000.
- [23] 류정탁, Takashi Ikuno, Kenjiro Oura. "탄소계 박막의 성장과 특성에 대한 나노 Buffer Layer의 영향". *전기전자재료학회논문지*, 16권, 1호, p. 53, 2003.
- [24] 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.