Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 17, No. 2, p. 242, February 2004.

논 문 17-2-20

Fe-Phthalocyanine을 이용한 Carbon Nanofiber의 저온합성과 전계전자방출 특성

Field Emission Character and Low Temperature Synthesize of Carbon Nanofibers using Fe-phthalocyanine

류정탁[1,a], T. Ikuno[2], M. Katayama[2], K. Oura[2]
(Jeong-Tak Ryu[1,a], T. Ikuno[2], M. Katayama[2], and K. Oura[2])

Abstract

Using Ar plasama and Fe-phthalocyanine, carbon nanofibers have been synthesized at a low temperature. Fe-phthalocyanine was used as a source material for this process. The carbon nanofibers were grown in random orientation with a diameter of about 100 nm and length up to 10μm on Si substrate. The synthesized carbon nanofibers exhibited excellent field · emission characteristics. Protrusions with a nanometer size are observed at an angle of 60° with respect to the nanofiber axis. Furthermore, we found the selective growth of nanofibers on a scratched substrates.

Key Words : Carbon nanofiber, Low temperature growth, Fe-phthalocyanine, Field emission

1. 서 론

카본나노튜브(carbon nanotube : CNT)[1,2], 카본나노파이버(carbon nanofiber : CNF)[3,4], 다이아몬드, 다이아몬드상카본(DLC)[5,6], 비정질카본박막(a-C)[7,8] 등과 같은 카본 관련 재료들은 최근 가장 많은 관심을 모으고 있는 재료라 할 수 있다. 이것은 카본 관련 재료들이 가지고 있는 물리적, 화학적, 기계적 특성들 때문이다. CNT 및 CNF는 아크방전법 (arc discharge)[9], 레이저 증착법 (laser vaporization)[10], 열적 화학증착법(thermal chemical vapor deposition[11], 그리고 플라즈마 CVD (plasma enhanced chemical vapor depositin : PECVD)[12] 등과 같이 여러 가지 방법에 의해서 합성이 된다. 이들 방법중 CVD에 의한 방법은 카본나노구조의 합성을 위하여 가장 많이 사용되는 방법이다. 이러한 방법을 사용할 경우 나노튜브와 같은 나노구조물을 합성하기 위해서는 촉매 금속의 사용은 필수적인 것이다. 따라서 촉매금속이 어떻게 기판 위에 분포하는가에 따라서 나노구조물은 매우 다른 합성 특성을 보인다. 촉매금속의 종류, 양, 형태, 그리고 분포 밀도는 카본나노구조물의 크기와 밀도, 성장방향성에 큰 영향을 준다. 또한 카본나노구조물의 합성 절차에서도 촉매금속의 합성방법에 따라 카본나노구조물의 특성에도 영향을 준다.

한편 이들 카본관련재료들을 전자소자에 응용하기 위해서 여러 가지 문제점들을 나열할 수 있다. 특히 CNT 및 CNF의 경우 카본나노구조물의 밀도와 배향성 그리고 합성온도를 비롯한 합성 조건 등이 있다. 카본나노구물의 밀도와 배향성에 관한 연구는 국내 및 국외 연구자들에 의해 많은 연구

1. 대구대학교 정보통신공학부
(경북 경산시 진량읍 내리리 15)
2. 일본 Osaka University
a. Corresponding Author : jryu@taegu.ac.kr
접수일자 : 2003. 8. 13
1차 심사 : 2003. 10. 6
심사완료 : 2003. 12. 16

가 수행되어 좋은 성과가 최근 발표되고 있다 [13,14]. 그러나, 합성온도에 관한 실험결과는 아직까지 좋은 결과를 보이지 않고 있다. 특히 최근 전자소자의 제작에 있어 저온화의 경향은 무시할 수 없는 추세이다. 이것은 나노튜브를 이용하여 전자소자를 제작함에 있어서 기판으로 사용되는 물질이 나노튜브 합성 온도에서 견딜 수 있는 재료가 아니기 때문이다. 따라서 카본나노구조물의 저온합성은 미래 전자소자의 응용과 개발을 위해 매우 중요한 과제이다.

본 연구에서는 카본나노파이버(CNF)의 저온 합성을 위하여 금속유기물과 Ar 플라즈마를 사용하였다. Ar 플라즈마는 금속유기물의 열적 분해를 위하여 사용되었으며 금속유기물은 CNF의 합성을 위해 필수적인 촉매 금속과 탄소원자의 생성을 위해 사용되었다. 본 연구에서는 이러한 촉매금속이 포함되어 있는 금속유기물을 사용하므로 나노구조물 합성시 촉매금속의 합성 단계를 생략할 수 있는 이점이 있다.

2. 실 험

본 연구에서는 CNF의 저온 합성을 위하여 특수하게 제작된 DC 플라즈마 발생 장치를 사용하였다. 플라즈마는 특수 제작된 아노드전극과 DC 전원이 공급된 텅스텐 필라멘트 사이에 형성되어진다. 기판은 아노드 전극 위에 놓여졌으며 그 기판 위에는 약 10 mg의 Fe-phthalocyanine ($FeC_{32}H_{16}N_8$: FePc) 분말이 놓여졌다. 이렇게 놓여진 금속유기물분말은 플라즈마에 의해 열분해되어 CNF의 합성을 위한 촉매금속과 탄소원자를 생성하게 된다. 터보분자펌프에 의해 챔버 전체를 1×10^{-6} Torr로 만든 다음 필라멘트를 1500℃의 온도가 되게 전류를 공급하였다. 그 후 Ar 가스를 7.8×10^{-3} Torr이 될 때까지 챔버 속에 주입하였다. 그리고 필라멘트와 아노드 전극 사이에는 Ar 플라즈마를 생성시키기 위하여 + 50 V의 전압을 인가하였다. CNF를 합성하는 동안의 기판 온도는 약 400℃였다. 이 온도는 적외선 온도계와 기판 뒷면에 부착된 열전대에 의하여 측정되었다.

본 연구에서 사용된 기판은 P이 도핑된 N형의 Si(100)웨이퍼가 사용되었다. Si 기판은 아세톤에 의한 초음파 세척을 10분간 한 후 10% HF을 이용하여 기판 위에 형성되어 있는 자연 산화막을 제거하였다.

합성된 CNF의 형태와 구조는 scanning electron microscopy(SEM)와 transmission electron microscopy (TEM)에 의하여 관찰되어졌다. 그리고 전계전자방출 특성은 5×10^{-10} Torr의 초고진공 장비 안에서 측정되었다. 그림 1은 본 연구에서 사용된 전계전자방출 특성평가 장비의 개략도이다. CNFs로부터 방출되는 전자를 집속하기 위하여 직경 14 mm의 스테인레스 봉을 사용하였다. 그리고 CNFs와 아노드 사이의 거리는 약 200 μm로 유지하여 전계전자 방출특성을 계측하였다.

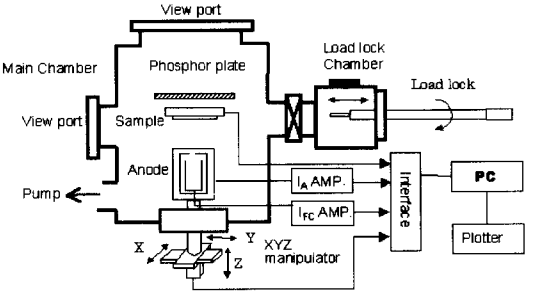

그림 1. 전계방출특성 측정 장비의 개략도.
Fig. 1. Schematic illustration of the field emission measurement profiler.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)에 Si 기판 위에 합성된 carbon nanofiber의 SEM 관찰 결과를 보였다. 합성된 CNFs는 Si 기판 전체에 불규칙하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. CNFs의 형태는 나선형과 직선형으로 여러 종류가 관측된다. 그리고 어느 특정한 곳에서부터 자라 마치 전체적으로 퍼져나가는 모습으로 보인다. SEM의 결과로부터 CNFs의 밀도는 $10^9/cm^2$이었다. 그리고 CNFs의 직경은 50 ~ 100 nm의 분포를 가졌으며 길이는 10 μm이상이었다.

그림 2(b)에 CNFs의 끝 부분에 대한 TEM 관찰 결과를 보였다. CNFs의 벽 주위에는 중심 축을 기준으로 하여 약 60^0 각도로 나노 크기의 돌기가 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이런 돌기형태는 전계집중현상의 한 요인이 될 것이며 이로 인한 전계전자방출특성에 큰 영향을 줄 것이다.

그림 3(a)에 본 실험에서 합성된 CNFs에 의해

얻어진 전계전자방출특성을 나타내었다. 즉 인가 전계 값에 대한 방출전류밀도이다. 0.1 mA/cm^{2}의 전류 밀도를 얻기 위해 필요한 전계 값을 임계전계값 E_{th}라 하였을 때 본 실험에서 얻어진 임계전계값은 약 2.4 V/μm이었다. 아크 방전에 의해 합성된 single wall nanotube (SWNT)의 경우에는 약 2.2 V/μm[15], Microwave plasma CVD에 의하여 합성된 multi wall nanotube (MWNT)의 경우에는 약 1.8 V/μm[16] 그리고 나노구조카본 박막의 경우 3.0 V/μm[17]의 값이 필요하다는 보고와 비교하였을 때 본 연구에서 얻어진 CNFs의 전계전자방출특성은 우수한 특성을 보인다.

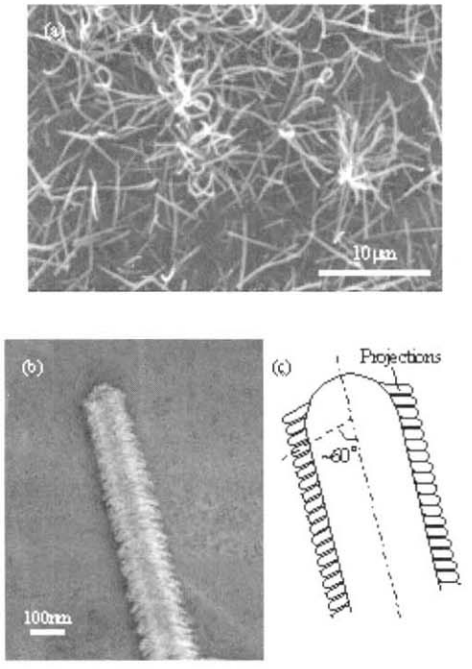

그림 2. (a) Si 기판 위에 합성된 CNF의 SEM 관찰 결과. (b) 선택된 CNF의 TEM 관찰 결과. (c) TEM에 의한 CNF의 모식도.

Fig. 2. SEM image of CNF on Si substrate (a), TEM image of a tip of a CNF (b) and schematic illustration of CNF structure (c). The CNFs have range of 50 ~ 100 nm in diameter and range of over 10 mm in length, which were randomly oriented to the substrate.

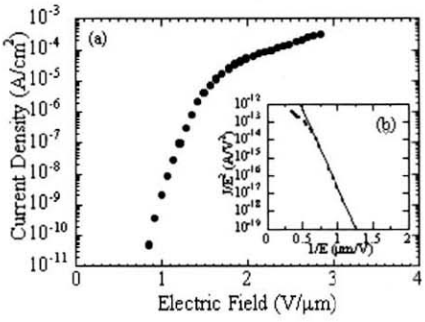

그림 3. CNF에 의해 얻어진 전계전자방출특성 (a) 인가전압에 대한 방출전류밀도 (b) Fowler-Nordheim plot.

Fig. 3. Field emission characteristic of deposited CNF. Emission current density vs. applied electric field is (a) and Fowler-Nordheim plot is (b).

전계전자방출은 일반적으로 Fowler-Nordheim 이론에 의해 모델링할 수 있다[18].

$$J=\frac{a\,(\beta E)^2}{\phi}\exp\left(\frac{-b\,\phi^{3/2}}{\beta E}\right)$$

여기서 β는 기하학적인 전계강화인자이며, Ψ는 일함수이다. 그리고 E [V/μm]는 인가 전계값이며, a와 b는 상수이다.

그림 3(b)에 그림 3(a)의 실험결과에 대한 Fowler-Nordheim plot 결과를 보였다. Fowler-Nordheim plot는 강한 직선 형태를 보이고 있으며 이것은 그림 3(a)에서 얻어진 결과가 전형적인 전계전자방출에 의한 것임을 이론적으로 증명하는 것이다. 그리고 Fowler-Nordheim plot의 기울기로부터 재료의 일함수값을 구할 수 있다. 만약 기하학적인 전계 강화 요소 (geometric field enhancement factor) β값을 1로 하였을 때 본 연구에서 얻어진 CNFs의 일함수 값은 약 0.02eV 이하의 값을 가지는 것으로 판단된다. 그러나 위의 수식의 β값은 기하학적인 값으로 평탄한 재료에서보다는 바늘과 같이 끝이 뾰족한 경우에 전계가 더욱 집중하게 되어 그 값은 증가한다. 본 연구에서 얻어진 CNFs의 경우 그림 2에서와 같이 지금까지 보고된 나노튜브의 형태와는 달리 CNFs의 양벽에는 돌기가 형성이 되어 있어 방출전류밀도의 양을 증가시킬 것이다. 따라서 본 연구에서 얻어진 CNFs

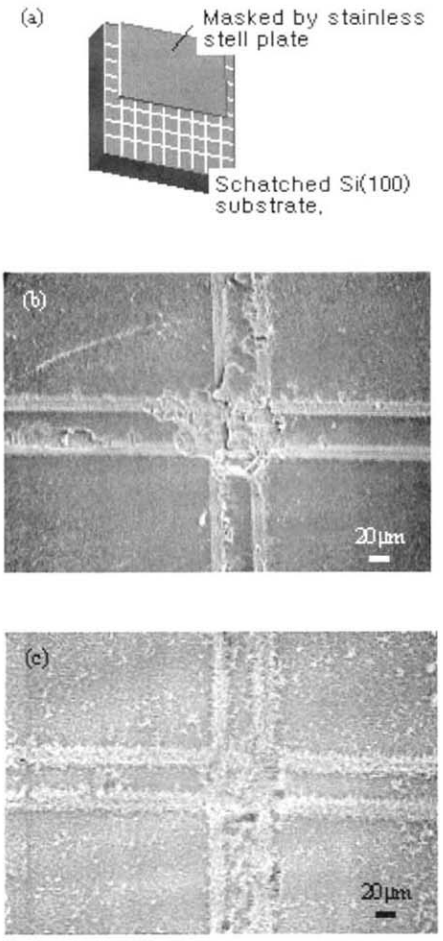

그림 4. (a) CNF의 선택성장 확인을 위해 준비된 Si 기판의 모략도. 다이아몬드 칼에 의해 Si 기판을 일정 간격으로 자국을 남겼으며 Si 기판의 일부를 금속판으로 마스크하였음. (b) 금속판에 의한 마스크된 영역, (c) 마스크에서 노출된 Si 기판으로 CNF가 집중적으로 합성되어 있음.

Fig. 4. Schematic diagram of substrate preparation, a half area of Si substrate was masked by stainless steel plate(a), surface morphology of masked area(b) and exposed area (c), CNFs densely grew on scratched region.

의 우수한 전계전자방출 특성은 그림 2(b)에서 보여진 CNFs 주위에 붙어 있는 길이 30 nm, 폭이 10 nm의 돌기 때문으로 추정된다. 이 돌기부분은 인가된 전계를 CNFs에 더욱 집중시키므로 일반의 CNF에 비하여 더 많은 전류밀도를 방출할 것으로 추론된다. 그리고 CNFs가 기판 전체에 불규칙적으로 분포하고 있음을 고려해 볼 때 이 돌기의 영향으로 기판 전체에 걸쳐서 전자가 방출될 것으로 예상할 수 있다. 반면 전계전자방출의 전체적이 효율적인 면에서 기판 전체에 무질서하게 CNFs가 분포하는 것은 좋은 경향이 아닐 것이다. 따라서 CNFs의 선택적 성장은 소자의 응용면에서 필요하다.

그림 4(a)에 선택적 성장의 확인을 위해 특수하게 설치한 Si 기판의 모략도를 보였다. Si 기판에는 다이아몬드 팬에 의하여 그림과 같이 자국을 남겼으며 또한 스테인레스 조각을 이용하여 Si 기판의 일부를 가려 CNFs 합성을 시도하였다. 그림 4(b)와 (c)는 스테인레스 조각에 의하여 마스크된 영역과 마스크 되지 않은 영역의 SEM 관찰 결과를 각각 보이고 있다. 그림 4(c)에서 보여지는 것과 같이 CNFs는 다이아몬드 팬에 의해서 남겨진 홈 사이에 집중적으로 분포하고 있음을 알 수 있다. CNFs가 합성될 때 금속 유기물은 플라즈마에 의해 탄소, 질소, 금속 원자 및 분자로 분리되어진다. 이렇게 분리된 Fe원자는 기판 온도 400℃에 의하여 대부분의 홈 사이로 이동하여 분포하게 되므로 이 영역에서 CNFs가 집중적으로 합성된 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

일반적으로 carbon nanotube를 합성하기 위해서는 600℃이상의 온도가 필요하며 또한 별도의 촉매 금속 증착 과정이 필요하다. 그러나 본 연구에서는 금속유기물을 사용하므로 촉매 금속 증착의 공정과정을 생략하였으며 또한 합성 온도도 400℃로 저온화 하였다. 합성된 CNF의 직경은 50 ~ 100 nm의 분포를 가졌으며 길이는 10 μm이상이었다. CNF는 매우 높은 선택성장 특성을 보였다.다이아몬드 팬에 의하여 CNF 합성 전 기판 위에 표시된 홈 주위에 CNF는 집중적으로 합성되어 높은 밀도 분포를 보였다. 또한 CNF는 높은 전계전자방출특성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2002년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-2002-042-D00100).

참고 문헌

[1] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt and A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications", Science, Vol 297, No. 2, p. 787, 2002.

[2] 김광식, 류호진, 장건이, "유도결합형 플라즈마 화학기상증착법에서 탄소나노튜브의 수직성장과 전계방출 특성 향상 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 713, 2002.

[3] K. Kamada, T. Ikuno, S. Takahashi, T. Oyama, T. Yamamoto, M. Kamizono, S. Ohkura, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao, and K. Oura, "Surface morphology and field emission characteristics of carbon nanofiber films grown by chemical vapor deposition on alloy catalyst", Applied Surface Science, Vol. 212-213, No.15, p. 383, 2003.

[4] Xiaoqi Yan, Xueping Gao, Ying Li, Zhanquan Liu, Feng Wu, Yutian Shen, and Deying Song, "The surface decoration and electrochemical hydrogen storage of carbon nanofibers", Chemical Physics Letters, Vol. 372, No. 3-4, p. 336, 2003

[5] Hae-Suk Jung, Hyung-Ho Park, Seong Sik Pang, and Sang Yeol Lee, "The structural and electron field emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like carbon films with thermal treatment", Thin Solid Films Vol. 355/356 p. 151, 1999.

[6] Kyung-Suk Shim, Sang, and Yeol Lee, "Deposition and characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition", J. of KIEEME, Vol. 12, No. 5, p. 456, 1999.

[7] Yeon-Bo Kim, Jeong-Tak Ryu, and K. Oura, "Field electron emission from amorphous carbon thin film grown using RF Magnetron sputtering method", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 3, p. 234, 2000.

[8] 류정탁, Kenjiro Oura, 김연보, "레이저 증착법에 의한 탄소계 박막의 구조 및 전계방출 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 634, 2002.

[9] C. Journet, W.K.Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, and R. Lee, J .E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature, Vol. 388, p. 756, 1997.

[10] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, "Large current density from carbon nanotube field emitters", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, p. 873. 1999.

[11] S. Fan, G. Michael, G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, "Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties", Science Vol. 283, p. 512, 1999.

[12] S. H. Tsai, C. W. Chao, C. L. Lee, H. and C. Shih, "Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis", App, Phys. Lett., Vol. 74, p. 3462, 1999.

[13] L. Kilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel,E. Schaller, and L. Schlapbach, H. Kind,J-M. Bonard, and K. Kern, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films", Applied physics letters, Vol. 76, No. 15, p. 2071, 2000.

[14] Y. Huh, J. Y. Lee, J. H. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, and C. J. Lee, "Selective growth and field emission of vertically well-aligned carbon nanotubes on hole-patterned silicon substrates", Chemical Physics Letters, Vol. 375, No. 3-4, p. 388, 2003.

[15] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, "Field emission from carbon nanotubes for displays", Diamond, and

Relat. Ma.,. Vol. 9, p. 1184, 2000.

[16] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, "Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 1776, 2000.

[17] A. N. obraztov, A. P. Wolkov, I. Pavlovsky, "Field emission from nanostructured carbon materials", Diamond and Relat. Mat., Vol. 9, p. 1190, 2000.

[18] J. P. Xanthakis, and A. Modinos, "A theoretical model of electron emission from amorphous carbon nitride films", Diamond, and Relat. Mat., Vol. 8, p. 798, 1999.