

논문 21-2-12

## 알루미늄 하부층이 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성에 미치는 영향

### Effect of an Al underlayer on the Growth of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Characteristics

이승환<sup>1</sup>, 곽정춘<sup>1</sup>, 이한성<sup>1</sup>, 이내성<sup>1,a</sup>

(Seung Hwan Lee<sup>1</sup>, Jeungchoon Goak<sup>1</sup>, Hansung Lee<sup>1</sup>, and Naesung Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We studied the effect of an Al underlayer on the growth of carbon nanotubes (CNTs) and their field emission characteristics. First of all, CNTs were grown on the Invar catalyst layers with different thickness of 1 to 10 nm, showing that the CNT length was saturated for the catalyst 5 nm or thicker. The CNTs grown on the 5-nm-thick catalyst were  $\sim 10 \mu\text{m}$  long and  $\sim 30 \text{ nm}$  in diameter. Second, an Al underlayer was applied between the catalyst layer and the Ti diffusion barrier to reduce the diameters of CNTs for better field emission properties by forming spherical Al oxide particles on which smaller catalyst nanoparticles would occur. The optimal thickness of an Al underlayer underneath the 5-nm-thick catalyst was  $\sim 15 \text{ nm}$ , producing the CNTs with the length of  $\sim 15 \mu\text{m}$  and the diameter of  $\sim 15 \text{ nm}$ . The field emission measurements, following the tape activation, showed that the thinner and longer CNTs gave rise to better field emission performance with the lower turn-on and threshold electric fields.

**Key Words** : Carbon nanotube, Field emission, Al underlayer, Catalyst, Morphology

#### 1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 화학적 안정성 및 기계적 강도 등이 뛰어나고 직경에 대한 길이의 종횡비가 크며 전기전도도가 높기 때문에 전계방출 재료로 각광을 받고 있으며[1-3], 현재 CNT를 field emission display[4], liquid crystal display-용 backlight unit[5], x-ray source[6], microwave amplifier[7] 등의 전자방출원으로 응용하기 위한 연구가 세계적으로 진행되고 있다. CNT의 전자방출원 응용에 있어, 분말 형태의 CNT를 여러 가지 유기물 및 무기물에 섞어 만든 CNT 페

이스트를 기판에 인쇄하는 스크린 프린팅 방법[8]과 기판에 직접 성장시키는 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[9]이 활발히 연구되고 있다. 전자의 방법에서는 인쇄된 페이스트를 소성하여도 일부 유기물이 잔류하게 되는데 이런 유기물들은 시간이 지남에 따라 분해되어 패널 내의 진공도를 떨어뜨림으로써 CNT 에미터의 수명에 막대한 영향을 미칠 수 있다[10,11]. 기판에 CNT를 직접 성장시키는 화학기상증착법의 경우 유기물에 의한 영향을 배제할 수 있어 CNT의 전계방출 신뢰성 측면에서 여러 가지 장점을 가지고 있으며[9], 최근에는 저온에서 대면적 기판에 CNT를 성장시킬 수 있는 기술들이 개발되어 많은 기대를 모으고 있다.

본 연구에서는 열화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition)을 이용한 CNT 합성에서 촉매두께에 따른 성장거동을 연구하였으며 전자방출 특성에 미치는 주요 인자인 CNT의 직경, 길이, 밀도,

1. 세종대학교 나노신소재공학부

(서울시 광진구 군자동 98)

a. Corresponding Author : nslee@sejong.ac.kr

접수일자 : 2007. 12. 7

1차 심사 : 2007. 12. 26

심사완료 : 2008. 1. 22

구조들 중 주로 CNT의 직경과 길이를 변화시켜 전계방출 특성을 관찰하였다. 특히 촉매금속의 형상을 결정할 수 있는 Al 하부층(underlayer)[12,13]과, 촉매금속과 Si 기판 사이의 silicide 형성을 억제하기 위한 Ti 확산방지층(diffusion barrier)[14,15]이 CNT의 성장 거동 및 전계방출 특성에 미치는 영향을 심층적으로 조사하였다.

## 2. 실험

열증발장치를 이용하여 p-Si(100) 웨이퍼에  $2 \times 10^{-5}$  torr의 진공도에서 확산방지층으로 50 nm 두께의 Ti를 증착시켰다. 증착되는 물질의 두께는 진공챔버 내부에 장착된 석영 크리스탈 센서를 통해 확인하였다. CNT 합성 시 촉매금속과 실리콘의 상호확산으로 인해 금속 실리사이드를 형성하게 되는데, 이러한 실리사이드의 형성은 CNT의 성장을 위한 촉매의 활성을 떨어뜨리기 때문에 이런 현상을 방지하기 위해 일반적으로 수십 nm 두께의 Mo, Ti을 확산방지층으로 증착시킨다. 그리고 그 위에 촉매금속으로 Invar(52%Fe-42%Ni-6%Co 합금)를 두께별로 증착하여 CNT의 성장특성을 관찰하였으며, Al을 Ti과 촉매금속 사이에 증착하여 CNT의 성장에 미치는 영향을 관찰하였다. CNT는 열화학기상 증착법을 이용하여 합성하였으며, 승온시간과 냉각 시간을 줄이기 위해 load-lock을 사용하였다. 합성 온도는 650 °C이었으며, 1.5 torr의 Ar(150 sccm)+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(25 sccm)를 이용하여 합성하였다. 어닐링 시간은 Ar(150 sccm) 분위기에서 5분으로 고정하였으며, 성장시간을 1~20 분까지 달리한 실험 의미는 성장시간을 10분으로 하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4700, Hitachi, Japan)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, H-9000NA, Hitachi, Japan), Raman 분광기(Raman spectroscopy, Fenishaw system 3000, Renishaw PLC, UK)를 이용하여 성장된 CNT의 형상, 미세구조, 결합 및 결정성 등을 분석하였다. 전계방출 측정은 2극관 구조로 수행하였으며, anode 전극으로는 SUS plate와 형광체가 도포된 ITO 유리를 사용하였고, anode와 cathode 사이의 간격은 350  $\mu$ m로 유지하였다. 그리고 전계가 모서리에 집중되는 것을 방지하기 위해 스정된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가리개(open window, 0.7×0.7 cm<sup>2</sup>)를 사용하였다. 컴퓨터를 이용하여 anode와 cathode 사이의 직류전압을 연속적으로 증가시키면서 방출

된 직류전류의 양을 기록하였다. 측정된 전류-전압 곡선에 Fowler-Nordheim 관계[16]를 적용하여 전계보강 인자( $\beta$ )를 구함으로써 CNT의 전계방출 특성을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 CNT의 성장 특성

열증발장치를 이용하여 Si 기판에 확산방지층 및 촉매금속으로 각각 Ti 50 nm와 Invar 5 nm를 증착한 후 CNT를 합성시켰다. 성장된 CNT는 아주 불균일한 형상을 가지며 바닥에 누운 형태로 합성되었다. 이것은 확산방지층인 Ti의 막질이 우수하지 못하여 Si과 촉매금속이 상호확산함으로써 금속 실리사이드를 형성하게 됨에 따라 표면에 남아있는 촉매금속의 양이 확연히 줄어들게 되었기 때문이다 [17]. 따라서 Ti층의 밀도를 높여주기 위해 대기압, 600 °C에서 1시간 동안 열처리를 하였으며, 이 때 산소를 100 slm(standard liter per minute) 정도 흘려주어 치밀한 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>를 형성함으로써 Si과 촉매금속의 상호확산을 방지하였다. Ti층을 열처리한 후 촉매금속을 증착하여 CNT를 성장시켰을 때 높은 밀도의 CNT를 얻을 수 있었다. 이때 산화과정을 거친 Ti 박막은 열처리 전 보다 훨씬 큰 저항을 가질 것이라 예상되며, 이는 전계방출 측정 시 전자 공급에 방해요소로 작용할 것이다. 하지만 이런 문제점은 막질이 우수한 증착장비를 사용하면 쉽게 개선될 수 있다.

Ti 확산방지층을 열처리 한 뒤 촉매금속의 두께별 성장거동을 알아보기 위해 촉매금속의 두께를 1~10 nm로 변화시켜 증착한 후 같은 조건에서 합성하였다. 촉매 기판을 Ar에서 5분간 어닐링한 후, 650 °C에서 10분간 CNT를 성장시켰다. 그림 1에 성장된 CNT의 SEM 사진과 촉매 두께에 따른 길이 및 직경 변화를 나타내었다. 촉매의 두께가 4 nm 이하일 때에는 CNT가 4  $\mu$ m 미만의 짧은 길이를 보이지만 두께 5 nm에서는 길이가 9  $\mu$ m로 급격히 증가한 후 촉매의 두께를 더 이상 증가시켜도 CNT는 더 길어지지 않고 포화되는 경향을 보이고 있다. CNT의 직경도 촉매 두께에 비례하여 증가하고 있으나 7 nm 이상의 촉매 두께에서는 직경이 더 이상 증가하지 않고 있다. CNT의 길이와 직경 모두 촉매가 두꺼워질수록 증가하다가 어느 정도 이상에서는 포화되는 경향을 보이고 있다. 촉매 두께별로 합성된 CNT의 결정성을 알아보기 위해

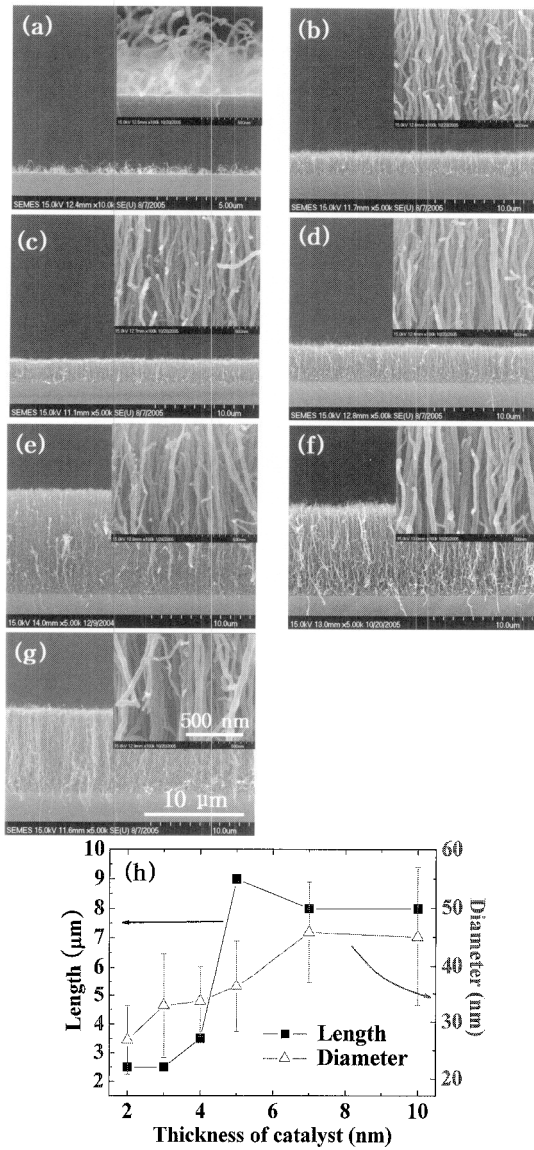


그림 1. 촉매금속의 두께에 따라 성장된 CNT의 SEM 사진: (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 4 nm, (e) 5 nm, (f) 7 nm, (g) 10 nm 촉매, (h) 촉매 두께에 따른 CNT의 길이 및 직경 변화. (a)~(g)에 직경을 관찰할 수 있는 고배율 SEM 사진을 함께 보였다.

Fig. 1. SEM images of CNTs grown with different catalyst thickness of (a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 4 nm, (e) 5 nm, (f) 7 nm, (g) 10 nm, and (h) CNT lengths and diameters versus catalyst thickness. Insets in (a)~(g) are high-magnification SEM images used for diameter calculations.

Raman 스펙트럼을 측정하였다.(본 논문에 Raman 스펙트럼을 실지 않았음) 잘 알려진 것처럼  $1350\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 D peak은 비정질탄소나 흑연판 내 격자의 변형, 결함 등에 의해 나타나며,  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 G peak은 흑연판 내에서 이웃하는 두 탄소 원자들이 반대방향으로 진동함으로써 발생한다[18]. 따라서 D peak의 세기( $I_D$ )와 G peak의 세기( $I_G$ )를 비교하여 합성된 CNT 시편의 전체적인 결정성을 논의할 수 있으며,  $I_D/I_G$  비가 작을수록 결정성이 더 우수한 것으로 평가할 수 있다. 합성된 CNT의  $I_D/I_G$ 비가 Invar 5 nm인 경우 가장 높은 1.23으로 격자 결함이 가장 많은 것처럼 보였다. 하지만 모든 시편에 대하여 반복하여 측정한 결과 그 편차가 심하고 그 값이 비슷한 분포를 가져 촉매의 두께가 CNT의 결정성에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

5 nm 이상의 촉매 두께에서는 길이는 비슷한데 비해 직경이 늘어나므로 본 연구에서는 최적의 촉매두께로 5 nm를 정하였다. CNT의 직경이 작을수록 전계방출 특성이 향상되므로 저 직경의 CNT를 합성할 필요가 있다. CNT의 직경을 감소시키기 위해 많은 경우 촉매층에 대한  $\text{NH}_3$  플라즈마 식각[19]이나 Al 하부층[12,13]을 사용한다. 본 실험에서는 Al을 하부층으로 사용하여 그에 따른 CNT의 직경 및 길이 변화를 관찰하였다. Al 두께에 따른 CNT의 성장 거동을 살펴보기 위해 촉매의 두께는 5 nm로 고정시킨 상태에서 Al의 두께만을 변화시켜가며 성장 거동을 관찰하였다. 그림 2은 Al을 쓰지 않은 경우와 Al 두께를 5~20 nm로 증가시켜가며 CNT의 성장 특성을 관찰한 것이다. Ar에서 5분간 어닐링한 후,  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10분간 CNT를 합성하였다. Al 두께가 5 nm로 얇을 때는 CNT의 길이가 약  $4\text{ }\mu\text{m}$ 로 Al을 사용하지 않은 경우의  $9\text{ }\mu\text{m}$ 보다 오히려 길이가 감소하였지만 Al의 두께가 증가할수록 CNT의 길이가 증가하여 10 nm의 두께에서 Al 층이 없는 경우와 비슷한 약  $9\text{ }\mu\text{m}$  길이의 CNT가 성장되었다. 15 nm 이상의 Al 두께에서는 CNT의 길이가  $15\text{ }\mu\text{m}$ 로 더 이상 증가하지 않고 포화되었다. Al 두께별로 합성된 CNT의 Raman 스펙트럼을 측정하였다.(본 논문에 Raman 스펙트럼을 실지 않았음) 모든 시편의 경우 D peak이 G peak보다 컸으며,  $I_D/I_G$ 비가 Invar 5 nm는 약 1.24, Invar 5 nm/Al 10 nm는 1.21, Invar 5 nm/Al 15 nm는 1.20로 Al의 두께가 증가할수록 G peak이 증가하였다. 하지만 변화의 폭이 매우 작으므로 Al의 두께가 CNT의 결정성에는 큰 영향을 미치지 않는다고

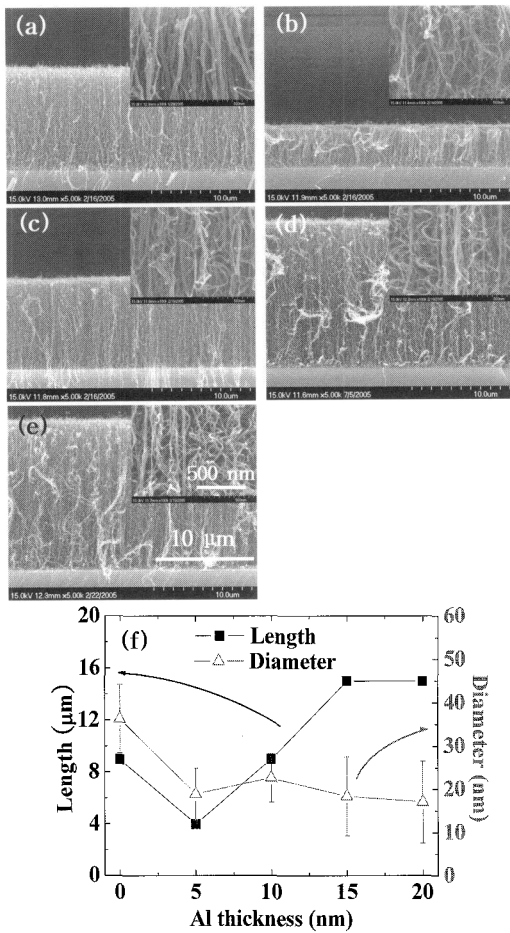


그림 2. Al 하부층 두께에 따라 성장된 CNT의 SEM 사진: (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 20 nm Al 하부층, (f) Al 하부층 두께에 따른 CNT의 길이 및 직경 변화. 이 때 Invar 촉매층의 두께는 5 nm이었으며, (a)~(g)에 직경을 관찰할 수 있는 고배율 SEM 사진을 함께 보였다.

Fig. 2. SEM images of CNTs grown with different Al underlayer thickness of (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 20 nm, and (f) CNT lengths and diameters versus Al thickness. All samples were grown with the Invar catalyst as thick as 5 nm. Insets in (a)~(e) are high-magnification SEM images used for diameter calculations.

생각된다. 그림 3은 합성된 CNT의 TEM 사진으로 두 경우 모두 수십 개의 벽을 가지는 다중벽 CNT

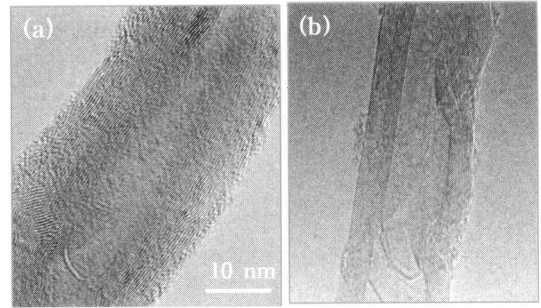


그림 3. (a) 촉매 5 nm와 (b) 촉매 5 nm/Al 15 nm 위에 성장된 CNT의 고배율 TEM 사진.

Fig. 3. High-resolution TEM images of CNTs grown with (a) catalyst 5 nm and (b) catalyst 5 nm/Al 15 nm.

이었다. Al 하부층을 사용하지 않은 경우 직경이 약 30 nm, Al 하부층을 사용한 경우의 직경은 약 15 nm이었다. Al 하부층을 사용할 경우 CNT의 직경이 확실히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. Al 두께에 따른 CNT의 성장 특성 변화를 이해하기 위해 Al 두께가 다른 Al/Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 층을 Ar 분위기의 650 °C에서 5분간 어닐링한 후 관찰하여 그림 4에 나타내었다. Al 두께가 5 nm에서 20 nm로 증가할수록 표면에 형성된 클러스터의 크기가 약 20 nm에서 40 nm로 증가하였다. Al 15 nm의 두께에서 CNT의 길이가 포화되지만 전반적으로 클러스터의 크기가 증가할수록 CNT의 길이가 증가하는 것을 관찰하였다. Han 등[13]은 Al을 하부층으로 사용했을 경우 약 40~50 nm 크기의 Al 산화물이 만들어지고 그 위에서 다시 ~20 nm 크기의 촉매입자가 만들어지는 것으로 보고하였다. CNT의 직경은 촉매입자 크기에 비례하므로 Al 하부층을 사용하면 촉매입자의 크기가 감소하게 되어 가는 직경의 CNT가 합성되는 것이다.

Al 하부층을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 성장 시간에 따른 변화를 알아보기 위해 1~20 분 사이에서 시간을 변화시켜 가며 CNT를 성장하였다. Al 하부층을 사용한 경우는 그림 2에서 제시한 최적 Al 두께인 15 nm를 사용하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, Al 하부층의 사용 여부와 관계없이 성장시간 5분 정도부터 CNT 길이가 거의 포화되는 것을 관찰할 수 있었다. Al을 사용하지 않은 경우(a) 5분까지 30 nm/sec의 성장속도로 9~10 μm까지 성장하였으며, Al을 사용한 경우(b) 46 nm/sec로 15 μm까지 성장하였다. Al 하부층을 사용하면 성장속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. Zhang[12] 및 Han 등[13]에 의하면 CNT 합성을

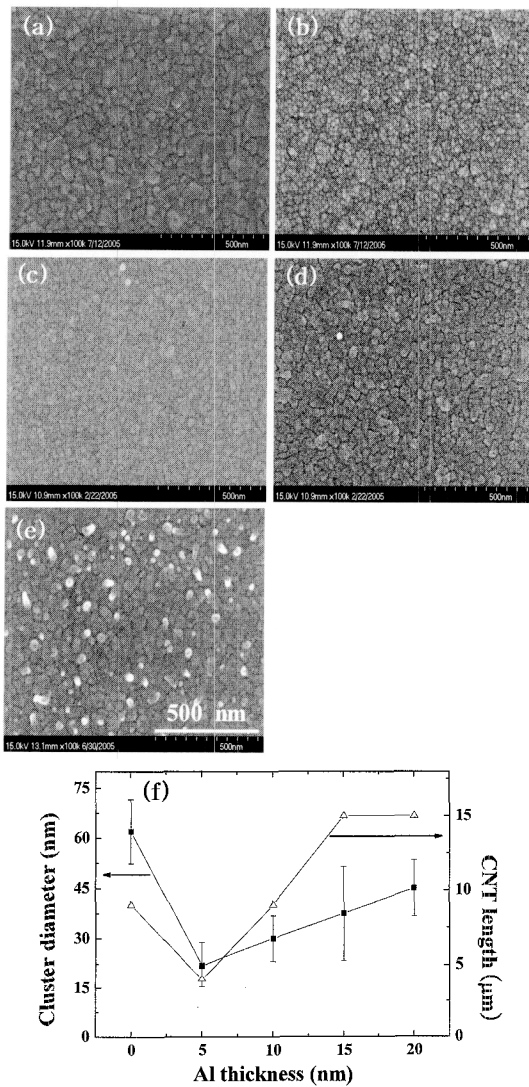


그림 4. Al 두께를 변화시켜 증착한 Al/Ti 층의 어닐링 후 관찰한 기판 표면에 대한 SEM 사진: (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 20 nm Al, (f) Al 두께에 따른 기판 표면의 클러스터 직경 및 CNT 길이 변화.

Fig. 4. SEM images of annealed Al/Ti layers with different Al thickness of (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, (d) 15 nm, (e) 20 nm, and (f) diameters of surface clusters and CNT lengths versus Al thickness.

위한 전처리 과정 중 Al은 반응로 안의 잔류산소와 결합하여 구형의 Al 산화물을 형성하게 된다. 하지만

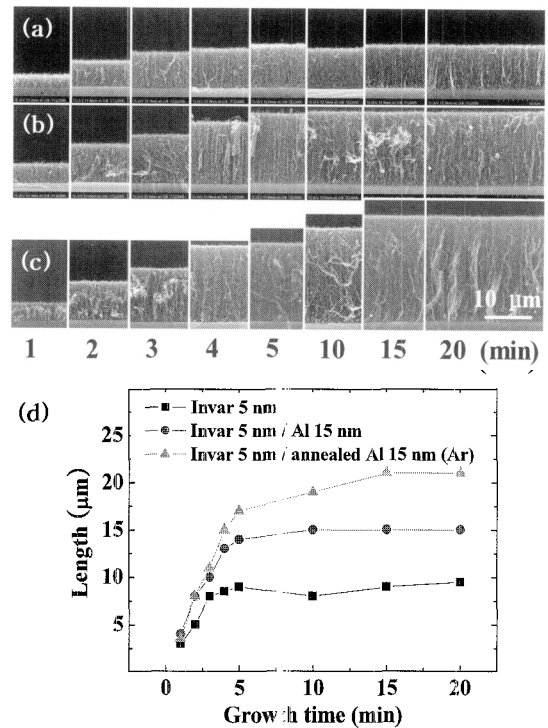


그림 5. 여러 가지 촉매 기판 위에서 시간에 따라 성장된 CNT의 SEM 사진: (a) 촉매 5 nm, (b) 촉매 5 nm/Al 15 nm, (c) 촉매 5 nm/Ar 어닐링한 Al 15 nm, (d) 시간에 따른 CNT의 길이 변화.

Fig. 5. SEM images of CNTs grown with time on (a) catalyst 5 nm, (b) catalyst 5 nm/Al 15 nm, (c) catalyst 5 nm/Ar-annealed Al 15 nm, and (d) CNT lengths versus growth time.

이 때 Al층 위에 촉매금속이 위에 덮여있기 때문에 Al 하부층이 산화 분위기에 충분히 노출되지 않을 수도 있을 것이다. 따라서 Al을 증착한 후 Ar 분위기에서 열처리를 한 뒤 촉매금속을 증착하여 CNT를 합성하였다(그림 5(c)) 그 결과 Al을 열처리를 하지 않은 경우보다 더 빠른 성장속도를 보였으며, Al을 사용하지 않은 경우의 약 2배 정도인 60 nm/sec로 약 20 μm까지 성장하였다. 이러한 성장 거동 특성을 분석하기 위해 전처리 후의 촉매금속 표면을 관찰하였다. 그림 6은 Al 하부층 없이 Ti층 위에 촉매금속만을 증착하고 어닐링한 경우(a)와 Ti 위에 Al과 촉매금속을 연속적으로 증착하고 어닐링한 경우(b), Ti 위에 Al을 증착하고 Ar 분위기에서 어닐링한 후 촉매금속을 증착하고 다시 어닐링한 경우(c)의 표면 SEM 사진이다. 여기서 확인할

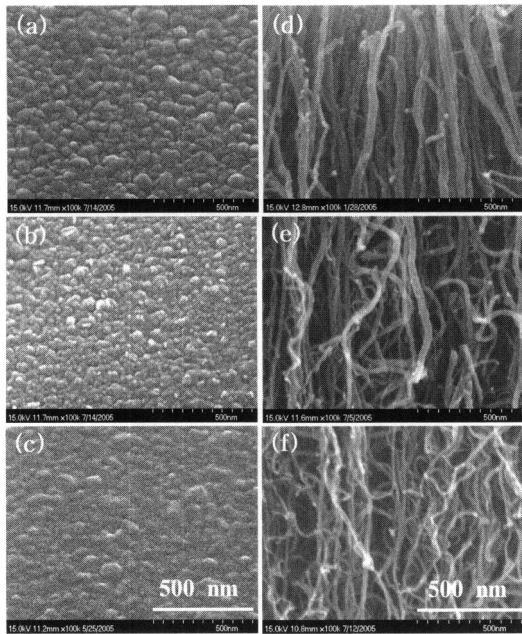


그림 6. Al 하부층에 따른 (a)~(c) 촉매 표면의 어닐링 후 SEM 사진 및 (d)~(f) 그 위에 합성된 CNT의 SEM 사진: (a), (d) 촉매 5 nm, (b), (e) 촉매 5 nm/Al 15 nm, (c), (f) 촉매 5 nm/Ar 어닐링한 Al 15 nm.

Fig. 6. SEM images of (a)~(c) annealed catalyst surfaces for different types of Al underlayers and (d)~(f) CNTs grown thereon: (a), (d) catalyst 5 nm, (b), (e) catalyst 5 nm/Al 15 nm, and (c), (f) catalyst 5 nm/Ar-annealed Al 15 nm.

수 있듯이 Al을 사용하지 않은 경우(a) 촉매입자의 크기가 30~40 nm이었으나, Al 하부층을 사용한 경우(b) 촉매입자의 크기가 10~40 nm로 줄어들었다. Al을 어닐링 한 후 촉매를 증착한 경우(c) 약 15 nm 크기의 촉매입자를 관찰할 수 있었다. 그림 6(d)~(f)는 (a)~(c)의 촉매 기판을 사용해 합성한 CNT의 SEM 사진이다. 성장된 CNT의 직경은 Al을 사용하지 않은 경우(d) 30~40 nm, Al 15 nm 인 경우(e) 10~40 nm, 열처리한 Al 15 nm의 경우(f) 약 15 nm로 촉매입자 크기와 CNT의 직경이 거의 비슷한 분포를 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 CNT의 직경은 촉매입자의 크기에 의해 결정되며, 촉매입자의 직경이 작아지고 그 분포가 좁을수록 더 큰 성장속도를 가지며 길게 성장되는 것을 확인하였다[20].

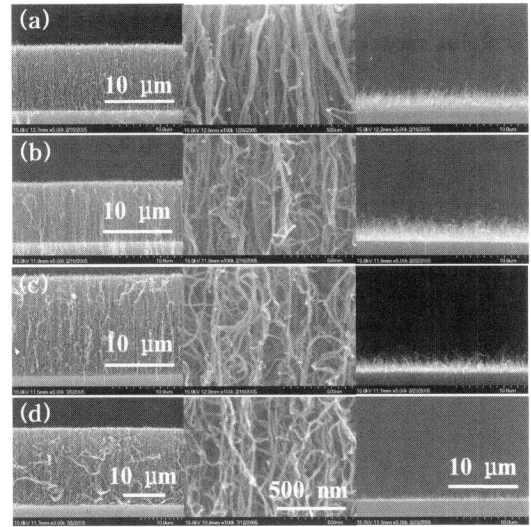


그림 7. Al 하부층에 따라 길이(L) 및 직경(D)을 변화시킨 CNT의 SEM 사진: (a) 촉매 5 nm (L: 10  $\mu$ m, D: 30~40 nm), (b) 촉매 5 nm/Al 10 nm (L: 10  $\mu$ m, D: 10~40 nm), (c) 촉매 5 nm/Al 15 nm (L: 15  $\mu$ m, D: 10~40 nm), (d) 촉매 5 nm/Ar 어닐링한 Al 15 nm (L: 20  $\mu$ m, D: ~15 nm). 중간에 있는 SEM 사진들은 고배율로서 직경을 관찰하기 위한 것이며, 우측에 있는 SEM 사진들은 테이프로 밀도처리를 한 CNT에 대한 것이다.

Fig. 7. SEM images of CNTs grown with different lengths (L) and diameters (D) on (a) catalyst 5 nm (L: 10  $\mu$ m, D: 30~40 nm), (b) catalyst 5 nm/Al 10 nm (L: 10  $\mu$ m, D: 10~40 nm), (c) catalyst 5 nm/Al 15 nm (L: 15  $\mu$ m, D: 10~40 nm), and (d) catalyst 5 nm/Ar-annealed Al 15 nm (L: 20  $\mu$ m, D: ~15 nm). Middle SEM images are taken at a high magnification for diameter measurements and right SEM images are from CNTs thinned out by an adhesive tape.

### 3.2 CNT의 전계방출 특성

전계방출에 영향을 주는 인자들 중 중형비에 직접 관련이 되는 CNT의 직경과 길이를 변화시켜 그에 따른 전계방출 특성을 평가하였다. 많은 전류가 방출될 경우 전자에 의해 형광체가 손상돼 CNT 위로 떨어지는 것을 최소화하기 위해 전류는 1 mA/cm<sup>2</sup> 이상 올리지 않았으며, 1 mA/cm<sup>2</sup>까지 올릴 수 없는 경우 5 V/ $\mu$ m까지만 전계를 인가하였다. 그림 7에 직경과 길이가 다른 CNT를 나타내었

다. 중간 사진은 고배율 SEM 이미지이고 오른쪽 사진은 테이프 밀도를 조절한 후의 SEM 이미지이다. 모든 기관의 경우 촉매 두께는 5 nm이며, (a)는 Al 하부층을 쓰지 않은 경우이고, (b)는 Al 10 nm, (c)는 Al 15 nm, (d)는 열처리된 Al 15 nm를 하부층으로 사용한 경우이다. (a)는 30~40 nm 직경에 10 μm의 길이를 가지고 있으며, (b)와 (c)는 10~40 nm 직경에 각각 10 μm, 15 μm의 길이를 가지고 있다. (d)의 경우 약 15 nm의 직경에 길이가 20 μm이다. 각 시편에서 CNT들이 비슷한 길이를 보이면서 높은 밀도를 가지고 있기 때문에 인접한 CNT들이 서로 전계를 상쇄시켜 CNT 튜브에서의 효과적인 전계집중을 기대하기 어렵다[21]. 그러므로 보다 효과적인 전계방출을 위해 CNT의 밀도를 조절할 필요가 있는데, 여러 가지 방법 중 본 실험에서는 테이프를 이용한 방법을 사용하였다[22]. 그림 7의 오른쪽에 보인, 테이프 처리 후 남아있는 CNT의 대부분은 길게 자란 CNT가 잘린 것이 아니라 짧게 자란 CNT이다[22].

CNT 기판을 ITO 유리 위에 놓은 후 Ag 페이스트를 이용해 고정시켰다. 그림 7의 시편을 각각 진공 챔버 내에 위치시키고  $5 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도에 도달했을 때 전계를 가하여 전계방출 특성을 평가하였다. 그림 8에 이들 시편의 전계방출 발광 사진을 나타내었다. 각 사진에서 위쪽은 성장된 상태의 CNT로부터 얻은 사진이고 아래쪽은 밀도를 조절한 후의 사진이다. 테이프 밀도조절을 하기 전에는 모든 경우의 균일도가 떨어지고, 몇 개의 밝은 점 형태로 전자가 방출되고 있는데 이는 드물게 위로 길게 자란 몇 개의 CNT들만이 작동하기 때문이다. 밀도조절 후에는 Al을 미리 어닐링한 경우(d)를 제외하고 균일도가 눈에 띄게 향상되었다. 또한 Al을 어닐링한 경우(d)와 촉매 5 nm/Al 10 nm 경우(b) 밀도조절 후 약 5 V/μm에서 거의 비슷한 1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보이고 있지만 발광 균일도에는 상당한 차이가 있다. (d)의 경우 기관과 CNT 간의 접착력 부족으로 테이프 처리를 할 때 대부분의 CNT가 제거되어 밀도가 너무 낮아져서 특정한 몇 개의 CNT에서 집중적으로 전자가 방출되었다. 이러한 경우 소수의 CNT에서의 집중적 전자방출로 열이 발생하여 CNT가 손상이 될 가능성이 크기 때문에 에미터로 응용하기에는 좋지 않다. 테이프 밀도 조절 후 평가한 전계방출 실험에서 가장 낮은 전계에서 1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보인 촉매 5 nm/Al 15 nm의 경우(c)가 가장 우수한 전자방출 특성을 나타내고 있다.

형광체가 도포된 ITO 유리를 이용하여 균일도를 확인한 후 에노드를 스테인레스 판으로 교체하여

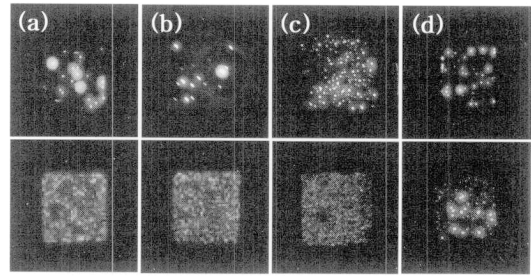


그림 8. 서로 다른 Al 하부층 조건에서 성장된 CNT 및 테이프 밀도 조절된 CNT의 형광체 발광 사진: (a) 촉매 5 nm (위 사진은 5 V/μm와 10 μA/cm<sup>2</sup>, 아래 사진은 5 V/μm와 840 μA/cm<sup>2</sup>에서 촬영된 것임), (b) 촉매 5 nm/Al 10 nm (5 V/μm와 8 μA/cm<sup>2</sup>, 4.9 V/μm와 1 mA/cm<sup>2</sup>), (c) 촉매 5 nm/Al 15 nm (5 V/μm와 14 μA/cm<sup>2</sup>, 4.2 V/μm와 1 mA/cm<sup>2</sup>), (d) 촉매 5 nm/Ar 어닐링한 Al 15 nm (5 V/μm와 29 μA/cm<sup>2</sup>, 5 V/μm와 1 mA/cm<sup>2</sup>).

Fig. 8. Phosphor emission images of as-grown (upper) and taped-off (lower) CNTs, respectively, synthesized on: (a) catalyst 5 nm (upper taken at 5 V/μm and 10 μA/cm<sup>2</sup>, lower at 5 V/μm and 840 μA/cm<sup>2</sup>), (b) catalyst 5 nm/Al 10 nm (5 V/μm and 8 μA/cm<sup>2</sup>, 4.9 V/μm and 1 mA/cm<sup>2</sup>), (c) catalyst 5 nm/Al 15 nm (5 V/μm and 14 μA/cm<sup>2</sup>, 4.2 V/μm and 1 mA/cm<sup>2</sup>), and (d) catalyst 5 nm/Ar-annealed Al 15 nm (5 V/μm and 29 μA/cm<sup>2</sup>, 5 V/μm and 1 mA/cm<sup>2</sup>).

인가 전계에 따라 방출되는 전류밀도 특성을 알아 보았다. 그림 9(a)에 그림 7 및 그림 8의 시편 (a), (b), (c)에 대해 테이프 밀도조절 전후의 전류밀도-전계 곡선을 나타내었으며, 여기서 CNT의 접착력이 낮은 시편 (d)는 제외되었다. 전계방출 개시전계와 문턱전계는 각각 1 μA/cm<sup>2</sup>와 1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보이는 전계로 정하였다. 전류밀도 및 전계 곡선으로부터 얻은 Fowler-Nordheim 관계[16]를 그림 9(b)에 나타내었으며, 이로부터 각 시편의 전계보강인자(β)를 계산하였다. 표 1에 각 시편의 평균 길이 및 직경, 전계방출 개시전계와 문턱전계, 전계보강인자 등을 종합적으로 표시하였다. 여기서 시편 (a)와 (b)는 비슷한 길이를 가지면서 직경이 다른 경우이고, 시편 (b)와 (c)는 직경은 비슷하나 길이가 다른 경우이다. 모든 시편에서 테이프를 이용해 밀도를 조절하면 전계방출 특성이 크게 향상

되며, 또한 CNT가 가늘어지고 길어짐에 따라 개시전계와 문턱전계가 낮아짐을 확인할 수 있다. 그리고 그림 7에서 테이프 처리한 CNT의 밀도를 측정 한 결과 (a)는  $\sim 1 \times 10^8$  개/cm<sup>2</sup>, (b)는  $\sim 6.4 \times 10^7$  개/cm<sup>2</sup>, 그리고 (c)는  $\sim 3.6 \times 10^7$  개/cm<sup>2</sup>이었다. 이로부터 그림 9(a)에서 밀도제어 후의 촉매 5 nm와 촉매 5 nm/Al 10 nm 곡선의 차이는 CNT의 직경이 가늘어지고 밀도가 줄어들어 따라 나타나고 촉매 5 nm/Al 10 nm와 촉매 5 nm/Al 15 nm의 차이는 밀도의 차이 때문에 나타나는 것이다. 표 1에서 성장 상태의 시편 (a)에서 (c)로 갈수록 CNT의 길이가 증가하고 직경이 감소함에 따라 전계보강인자가 커지고 있음을 알 수 있으며, 모든 경우에서 테이프 밀도처리에 의해 전계보강인자가 크게 증가하였다. 따라서 본 실험에서 성장된 CNT의 경우 라만 스펙트럼에 의해 비슷한 결정성을 보이므로 전계방출 특성의 차이는 CNT의 길이, 직경 및 밀도에 의해 결정된 것 같다.

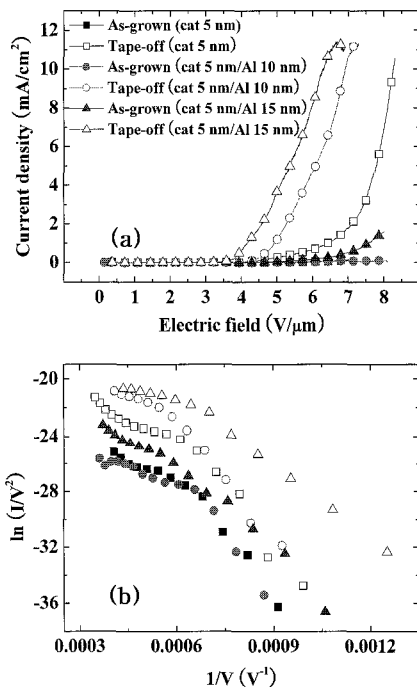


그림 9. 서로 다른 Al 하부층 조건에 따라 성장된 CNT 및 테이프 처리한 CNT의 (a) 전계방출 전계-전류밀도 곡선 및 (b) 이들의 Fowler-Nordheim 곡선.

Fig. 9. (a) Field emission current density-electric field curves of as-grown and taped-off CNTs at different Al underlayer conditions and (b) their Fowler-Nordheim plots.

CNT의 길이가 길어지고 직경이 가늘어짐에 따라 개시전계와 문턱전계가 낮아지는 것을 확인했지만 표 1에서 가장 낮은 값을 가지는 시편 (c)의 경우 개시전계와 문턱전계가 각각 2.8 V/μm와 4.2 V/μm로 다소 높은 값을 가졌다. 이것은 확산방지층 역할을 하는 Ti를 열처리하면서 산소와의 반응에 의해 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>가 형성되어 큰 저항을 가지기 때문이다. 그래서 확산방지층을 진공분위기, Ar 분위기, 산소분위기에서 각각 열처리하여 확산방지층의 전기저항에 따른 전계방출 특성을 알아보았다. Ti층의 진공열처리는 10<sup>-6</sup> torr의 압력에서 600 °C, 1시간 동안 진행되었으며, Ar과 산소 열처리는 분위기 제어용 일반 박스로에 각각의 가스를 1 slm으로 흘려주며 600 °C에서 1시간 수행되었다. Ti층 위에 증착한 촉매는 앞의 실험에서 밝힌 최적 조건인 Invar 5 nm/Al 15 nm로 동일하게 하였다. 그림 10에 Ti 확산방지층의 열처리에 따른 전류밀도-전계 곡선을 나타내었다. 열처리 분위기에 따라 전류밀도-전계 곡선이 차이를 보였으며, 개시전계 및 문턱전계가 각각 산소 분위기의 경우 2.8 V/μm, 4.2 V/μm이었고 Ar 분위기의 경우 1.2 V/μm, 3.4 V/μm이었다. 그리고 진공의 경우 1.0 V/μm, 2.1 V/μm로 가장 낮은 값을 보였다. 열처리 조건에 따른 Ti 확산방지층의 저항을 2점 측정법으로 측정

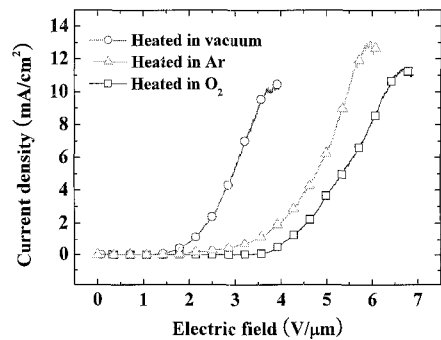


그림 10. 산소, 아르곤, 또는 진공 분위기에서 열처리한 Ti 확산방지층에 따라 성장된 CNT의 전계방출 전류밀도-전계 곡선. 모든 CNT 시편은 촉매 5 nm/Al 15 nm 위에 성장되었으며, 측정 전에 테이프 처리를 하였다.

Fig. 10. Field emission current density-electric field curves of CNTs grown at different Ti layers which were heat-treated in oxygen, Ar, or vacuum. All CNT samples were grown on the catalyst 5 nm/Al 15 nm and were thinned out by an adhesive tape before measurement.

표 1. 서로 다른 Al 하부층 조건에 따라 성장된 CNT 및 테이프 처리한 CNT의 전계방출 특성 요약.

Table 1. Summary of field emission characteristics of as-grown and taped-off CNTs synthesized at different Al underlayer conditions.

Samples		Average length <sup>1</sup> ( $\mu\text{m}$ )	Average diameter <sup>2</sup> (nm)	Turn-on field <sup>3</sup> (V/ $\mu\text{m}$ )	Threshold field <sup>3</sup> (V/ $\mu\text{m}$ )	Field enhancement factor, $\beta$
Sample (a) : catalyst 5 nm	As-grown	~ 10	~ 30	4.1	arcing	819
	Tape-off	~ 6.5	~ 30	3.5	6.4	1,126
Sample (b) : catalyst 5 nm/ Al 10 nm	As-grown	~ 9	~ 15	4.1	saturated	851
	Tape-off	~ 6.5	~ 15	3.5	4.9	1,019
Sample (c) : catalyst 5 nm/ Al 15 nm	As-grown	~ 15	~ 15	4.0	7.6	1,363
	Tape-off	~ 5.5	~ 15	2.8	4.2	1,450

<sup>1,2</sup>Lengths and diameters of CNTs were measured by SEM and TEM, respectively.

<sup>3</sup>Turn-on and threshold fields are defined as the electric fields where the electron current densities of 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  are produced, respectively.

(Fluke 187 multimeter)했을 때 산소분위기, Ar 분위기, 진공에 따라 각각 ~133 k $\Omega$ , ~30 k $\Omega$ , ~330  $\Omega$ 이었다. 여기서 전계방출 시 CNT의 특성 뿐 아니라 Ti 확산방지층의 전기적 특성 또한 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다[22].

#### 4. 결론

본 연구에서는 CNT의 전계방출 특성에 영향을 미치는 여러 가지 인자들 중 CNT의 직경과 길이를 변화시켜 그에 따른 전계방출 특성을 조사하였다. 촉매의 두께 변화에 따른 CNT의 성장거동을 알아보기 위해 촉매를 1~10 nm 사이에서 두께별로 증착시켜 성장시킨 결과 촉매금속의 두께가 약 5 nm일 때부터 CNT의 성장이 포화되는 것을 관찰하였다. 촉매금속을 5 nm로 하여 CNT를 성장시켰을 경우 직경은 약 30 nm, 길이는 약 10  $\mu\text{m}$ 이었다. 촉매금속과 Ti 확산방지층 사이에 증착한 Al 하부층의 두께에 따라 CNT의 성장거동이 크게 달라졌으며, 이는 Al의 두께가 그 위에 형성되는 촉매입자의 크기에 영향을 미치기 때문이다. 촉매금속의 두께 5 nm에서 Al 하부층의 두께를 15 nm 이상으로 유지하였을 때 최적의 CNT가 성장되었으며, 이 때 직경은 ~15 nm, 길이는 ~15  $\mu\text{m}$ 이었다. 길이와 직경이 다르게 성장된 CNT의 전계방출 특성을 평가한 결과 Al 하부층이 두꺼울수록 CNT

의 직경이 가늘어지고 길이가 증가하여 개시전계 및 문턱전계가 낮아졌다. 또한 CNT 아래에 위치한 Ti 확산방지층의 전기저항이 감소할수록 CNT의 전계방출 전계가 낮아졌다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Terrones, "Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes", *Annu. Rev. Mater. Res.*, Vol. 33, p. 419, 2003.
- [2] N. S. Xu and S. E. Huq, "Novel cold cathode materials and applications", *Mater. Sci. and Eng. R.*, Vol. 48, p. 47, 2005.
- [3] S. C. Lim, K. Lee, J. H. Lee, and Y. H. Lee, "Field emission and applications of carbon nanotubes", *Nano*, Vol. 2, p. 69, 2007.
- [4] J. H. Choi, A. R. Zulkarneev, Y.-J. Park, D. S. Chung, B. K. Song, H. S. Kang, C. W. Baik, I. T. Han, H. J. Kim, M. J. Shin, H. J. Kim, T. S. Oh, Y. W. Jin, J. M. Kim, and N. Lee, "Optimization of electron beam focusing for gated carbon nanotube field emitter arrays", *IEEE Trans. Elec. Dev.*, Vol. 52, No. 12, p. 2584, 2005.
- [5] S. Lee and D. Y. Jeon, "Effect of degassed

- elements on the degradation behavior of carbon nanotube cathodes in sealed field emission-backlight units", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 063502, 2006.
- [6] G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J. P. Lu, and O. Zhou, "Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 2, p. 355, 2002.
- [7] C. Bower, W. Zhu, D. Shalom, D. Lopez, L. H. Chen, and P. L. Gammel, "On-chip vacuum microtriode using carbon nanotube field emitters", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 20, p. 3820, 2002.
- [8] D. S. Chung, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Choi, M. J. Moon, L. S. Lee, C. K. Lee, J. H. Yoo, J. M. Kim, J. E. Jung, Y. W. Jin, Y. J. Park, and J. B. You, "Carbon nanotube electron emitters with a gated structure using backside exposure processes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 21, p. 4045, 2002.
- [9] I. T. Han, H. J. Kim, Y. J. Park, N. S. Lee, J. E. Jang, J. W. Kim, J. E. Jung, and J. M. Kim, "Fabrication and characterization of gated field emitter arrays with self-aligned carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 11, p. 2070, 2002.
- [10] J. H. Lee, S. H. Lee, W. S. Kim, H. J. Lee, J. N. Heo, T. W. Jeong, C. W. Baik, S. H. Park, S. G. Yu, J. B. Park, Y. W. Jin, J. M. Kim, H. J. Lee, J. W. Moon, M. A. Yoo, J. W. Nam, S. H. Cho, J. S. Ha, T. I. Yoon, J. H. Park, and D. H. Choe, "Current degradation mechanism of single wall carbon nanotube emitters during field emission", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p. 253155, 2006.
- [11] J. Wang, X. Zhang, W. Lei, M. Xiao, Y. Cui, Y. Di, and F. Mao, "Residual gas analysis based on carbon nanotube field emission display", *J. Vac. Sci. Technol. B.*, Vol. 25, No. 2, p. 615, 2007.
- [12] R. Y. Zhang, I. Amlani, J. Baker, J. Tresek, R. K. Tsui, and P. Fejes, "Chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes using ultrathin Ni/Al film as catalyst", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 6, p. 731, 2003.
- [13] I. T. Han, B. K. Kim, H. J. Kim, M. Yang, Y. W. Jin, S. J. Jung, N. S. Lee, S. K. Kim, and J. M. Kim, "Effect of Al and catalyst thickness on the growth of carbon nanotubes and application to gated field emitter arrays", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 400, p. 139, 2004.
- [14] Y. Song and J. Choi, "Simultaneous carbon nanotube root and stem growth from a single buried catalyst layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 173108, 2006.
- [15] M. A. Guillorn, X. Yang, A. V. Melechko, D. K. Hensley, M. D. Hale, V. I. Merkulov, M. L. Simpson, L. R. Baylor, W. L. Gardner, D. H. Lowndes, and D. H. Lowndes, "Vertically aligned carbon nanofiber-based field emission electron sources with an integrated focusing electrode", *J. Vac. Sci. Technol. B.*, Vol. 22, No. 1, p. 35, 2004.
- [16] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields", *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, Vol. 119, No. 781, p. 173, 1928.
- [17] 공병윤, 석사학위 졸업논문, "열화학기상증착법으로 성장된 다중벽 탄소나노튜브의 밀도제어에 의한 전계발출 특성향상", 세종대학교, 2005.
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", *Phys. Rep.*, Vol. 409, No. 2, p. 47, 2005.
- [19] J. H. Choi, S. H. Choi, J. H. Han, J. B. Yoo, C. Y. Park, T. W. Jung, S. G. Yu, I. T. Han, and J. M. Kim, "Enhanced electron emission from carbon nanotubes through density control using in-situ plasma treatment of catalyst metal", *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, p. 487, 2003.
- [20] W. K. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Uniform-diameter, aligned carbon nanotubes from microwave plasma-enhanced chemical-vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, p.

- 084307, 2005.
- [21] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, and K. Kern, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 15, p. 2071, 2000.
- [22] B. Y. Kong, J. Y. Seon, S. H. Lee, S. J. Jung, N. S. Lee, T. W. Jeong, J. N. Heo, I. T. Han, and J. M. Kim, "Density control of highly populated carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition to improve their field emission characteristics", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, No. 6, p. 1580, 2004.
- [23] S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, "Correlation of field emission and surface microstructure of vertically aligned carbon nanotubes", *Appl. Phys Lett.*, Vol. 84, No. 3, p. 413, 2004.