

FED 응용을 위한 탄소나노튜브 성장기술

이 철 진(군산대학교)

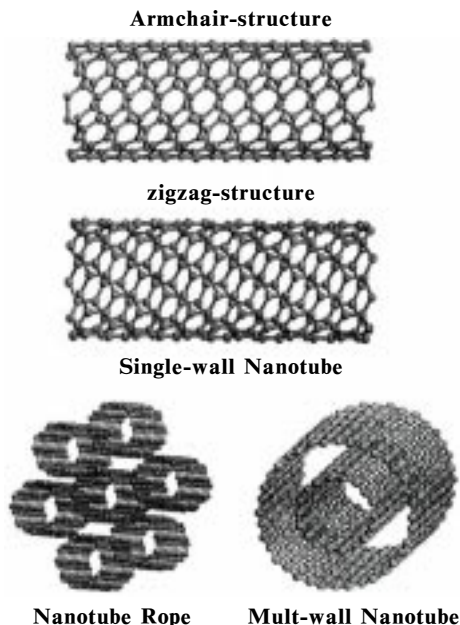
I. 서 론

1991년에 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브가 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 이지마(Iijima) 박사에 의해 발견되었다.^[1] 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합하여 육각형 벌집무늬를 이룬다. 이것을 나노튜브라고 부르는데 그 이유는 이 튜브의 직경이 대략 수 nm 정도로 극히 작기 때문이다.

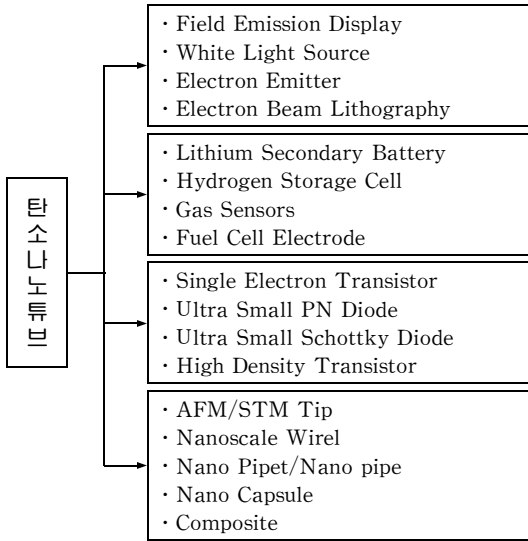
탄소나노튜브는 그래파이트 면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 이 그래파이트 면이 말리는 각도 및 구조에 따라

서 도체 또는 반도체의 특성을 보인다. 탄소나노튜브의 종류는 <그림 1>에 나타낸 바와 같이 벽을 이루고 있는 그래파이트 면의 개수 및 형태에 따라서 단중벽나노튜브(single wall nanotube), 다중벽 나노튜브(multiwalled nanotube), 다발형 나노튜브(rope nanotube)로 구분한다. 이러한 탄소나노튜브는 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성에서 우수한 특성을 가지고 있어서^[2-6] 앞으로 각종 장치의 전자방출원, VFD(vacuum fluorescent display), 백색광원, FED(field emission display), 리튬이온 2차 전지전극, 수소저장 연료전지, 전자화 차례재료, 초순수 정제 필터, 나노 와이어, AFM/STM tip, 단전자 소자, 가스센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 많은 응용 가능성을 보여 주고 있다.^[7-10]

<그림 2>는 탄소나노튜브의 이러한 다양한 응용분야를 보여주고 있다. 특히 탄소나노튜브는 전기전도도가 크고 기계적 강도가 높으며 1차원 형태의 빠른 탐침형태를 갖고 있어서 전자방출원으로 이용할 경우 우수한 전자방출 특성을 나타낸다. 21세기 첨단 전자정보화 시대에는 지금까지 표시소자로 이용되어 온 CRT(cathode ray tube)의 뒤를 이어서 LCD(liquid crystal display), LED(Light emitting diode), PDP(plasma display panel), FED(field emission display) 등의 평판디스플레이가 주역으로 등장할 것으로 예상된다. 그 중에서도 고효율, 고효율 및 저소비 전력을 장점으로 갖는 FED는 차세대 정보 디스플레이 소자로 크게 주목을 받



<그림 1> 탄소나노튜브의 구조와 종류

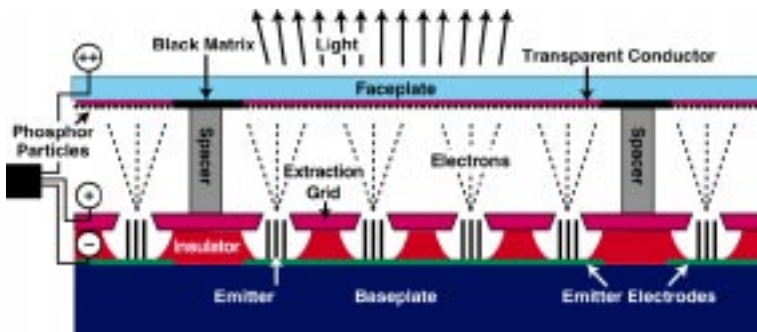


〈그림 2〉 탄소나노튜브의 응용

고 있다. FED의 핵심기술은 에미터 팁의 가공기술과 안정성에 바탕을 두고 있다. 실리콘 팁이나 몰리브덴 팁은 수명과 안정성에 큰 문제가 있으며, 전자방출 효율이 좋지 못하기 때문에 탄소나노튜브를 에미터 팁으로 사용하려는 연구가 현재 크게 주목을 받고 있다.^[11] 〈그림 3〉은 탄소나노튜브를 에미터 팁으로 사용하는 FED의 구조를 나타내고 있다. 탄소나노튜브를 이용하여 전자방출 능력이 뛰어나면서도 신뢰성이 높은 에미터를 개발하기 위해서는 고품질의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 기술이 반드시 선행되어야 한다. 탄소나노튜브를 전자방출 에미터로 사용할 경우, 나노튜브에 탄소파티클이 존재하거나 결정

구조가 나빠거나 나노튜브에 촉매금속 등이 붙어 있게 되면 전자방출특성 및 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

탄소나노튜브합성은 처음에는 전기방전법(arc-discharge)이 주류를 이루었으나, 이후로 레이저 증착법(laser vaporization), 열분해법(pyrolysis)이 제시되었다.^[12-16] 이들 방법은 탄소나노튜브를 합성한 후, 고순도를 얻기 위해서는 복잡한 정제과정을 거쳐야 하고, 또한 구조제어 및 수직배향 합성이 어려운 단점을 갖고 있다. 최근에는 탄소나노튜브를 수직배향으로 합성할 수 있는 CVD법(화학기상증착법, chemical vapor deposition)이 크게 부각되고 있다. CVD법은 열 CVD법, DC 플라즈마 CVD법, RF 플라즈마 CVD법, 마이크로파 플라즈마 CVD법으로 구분할 수 있다.^[17-24] 이러한 CVD 방법은 기존의 전기방전법이나 레이저증착법에서는 불가능한 탄소나노튜브의 수직배향합성 가능할 뿐만 아니라 저온합성, 고순도 합성, 대면적 기판합성이 가능하며 나아가서는 탄소나노튜브의 구조제어가 용이한 장점을 가지고 있다. 탄소나노튜브를 다양한 분야에 응용하기 위해서는 저온합성기술, 수직배향기술, 대면적 합성기술, 고품질 합성기술, 구조제어기술이 중요한 요소로 부각된다. 한편 최근에 탄소나노튜브를 대량 합성할 수 있는 방법으로 기상성장법(vapor phase growth)법이 제시되고 있다.^[25,26] 이 방법은 기판을 사용하지 않고 반응로내부로 촉매금속 소오스와 탄화가스를 동시에 공급하여 반응로 내벽과 반응로 내부



〈그림 3〉 탄소나노튜브를 이용한 FED 구조

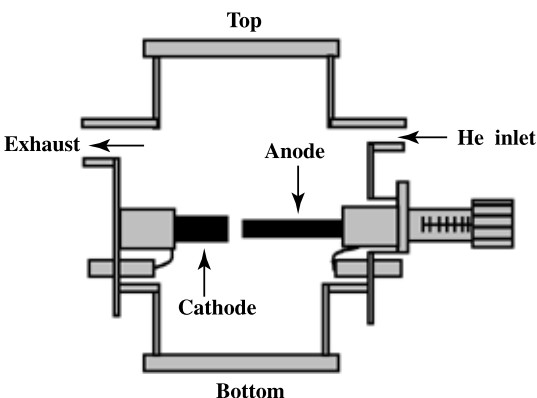
공간에서 기상반응으로 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로써 대량합성에 유리한 장점을 가지고 있다. 본문에서는 탄소나노튜브의 여러 가지 합성법과 각각의 방법으로 합성한 탄소나노튜브를 소개하고 아울러 이러한 탄소나노튜브를 이용한 전계전자방출 특성에 대하여 소개하고자 한다.

II. 탄소나노튜브의 합성 방법

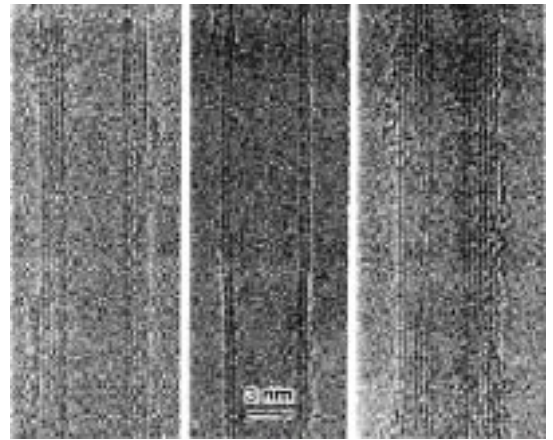
1. 전기방전법 (arc-discharge)

〈그림 4〉는 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전기방전장치를 보여주고 있다. 두 개의 전극으로는 그래파이트 막대를 사용하였다. 두 전극 사이에서 방전이 일어나면 양극으로 사용된 그래파이트 막대에서 떨어져 나온 탄소 크리스탈들이 낮은 온도로 유지되고 있는 음극 그래파이트 막대에 응축된다. 이렇게 음극에서 응축된 그래파이트는 탄소나노튜브와 탄소나노 파티클(particle)을 포함하고 있다.^[12]

이 장치에서 chamber는 진공펌프와 헬륨공급 장치에 연결되어 있으며 전기방전시 챔버내부는 수백 Torr의 압력을 유지한다. 전극으로 사용되는 그래파이트 막대는 대개는 고순도의 재질을 사용한다. 양극 그래파이트 막대는 직경이 6mm 인 긴 막대이며, 음극 그래파이트 막대는 직경이 9mm이며 길이는 양극 그래파이트 막대보다 짧다. 양질의 탄소나노튜브를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적으로 요구된다.



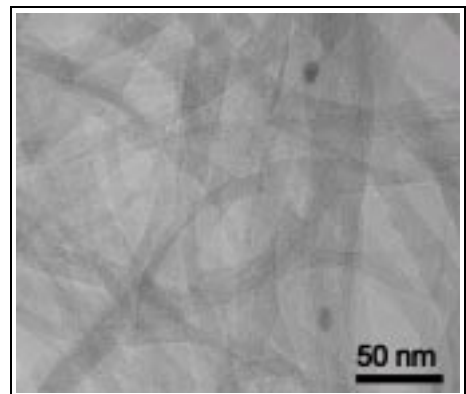
〈그림 4〉 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전기방전 장치



〈그림 5〉 전기방전법에 의해 합성된 다중벽 탄소나노튜브의 TEM 사진

양극의 위치는 가변적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지할 수 있다. 두 극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40V의 전압 범위에서 전류가 50~100A 정도일 때 전기방전이 잘 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 그래파이트 막대 사이의 거리는 1mm 이하이다.

〈그림 5〉는 일본 NEC의 이지마 박사가 전기방전법으로 합성한 다중벽 탄소나노튜브의 TEM 사진이다^[11]. 이 그림에서 탄소나노튜브는 여러겹의 그래파이트 면이 약 0.34nm 정도의 간격으로 정렬되어 있으며 나노튜브의 중심부가 비어 있는 것을 알 수 있다.



〈그림 6〉 전기방전법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브 다발의 TEM 사진

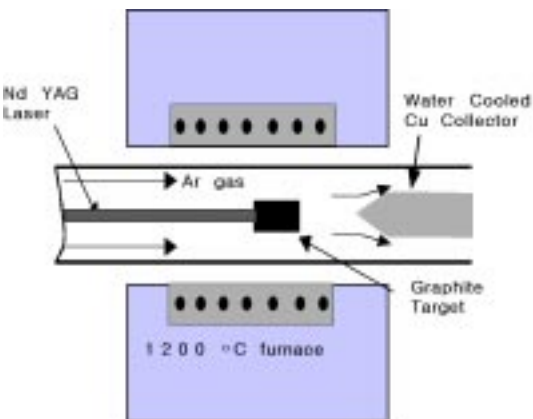
한편 순수한 양극 그래파이트 막대에 구멍을 뚫고 Co, Ni, Fe, Y 등의 금속파우더를 채우고 합성시키면 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. <그림 6>은 일진나노텍에서 전기방전법으로 합성시킨 단중벽 나노튜브가 반데어발스 힘으로 서로 결합되어 다발(bundle) 형태를 이루고 있는 것을 보여주는 TEM 사진이다.

2. 레이저 증착법 (laser vaporization)

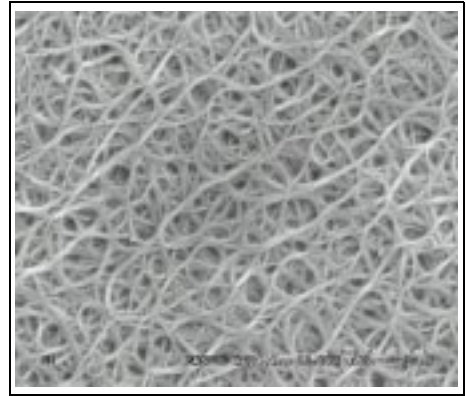
미국 Rice 대학의 Smalley 그룹은 <그림 7>에 나타난 레이저 증착장치를 사용해서 탄소나노튜브를 합성하였다.^[15]

이 방법은 반응로를 1200°C 정도로 유지시킨 후, 반응로내부에 있는 그래파이트 타겟에 레이저를 조사시켜 그래파이트를 기화시킨 후, 타겟에서 기화된 그래파이트는 차가운 콜렉터(collector)에서 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축물질에는 다중벽 탄소나노튜브와 탄소나노입자가 섞여 있다. 이때 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 반응로의 압력은 500 Torr 정도로 유지한다. 그런데 순수한 그래파이트 타겟 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 그래파이트를 타겟으로 사용하면 균일한 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 단중벽 나노튜브들은 <그림 8>에 나타난 바와 같이 대부분 다발의 형태로 나타난다.

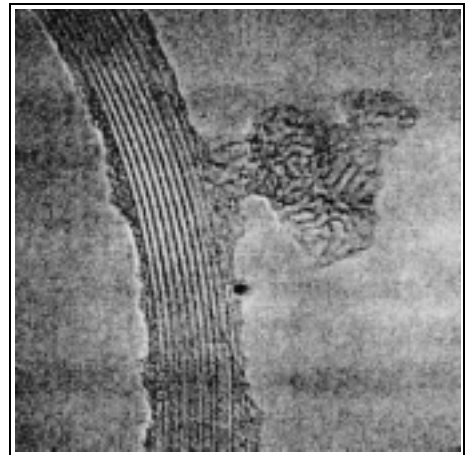
<그림 9>는 Smalley 그룹에서 레이저증착법



<그림 7> 탄소나노튜브를 합성하기 위한 레이저 증착 장치



<그림 8> 레이저증착법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브의 SEM 사진

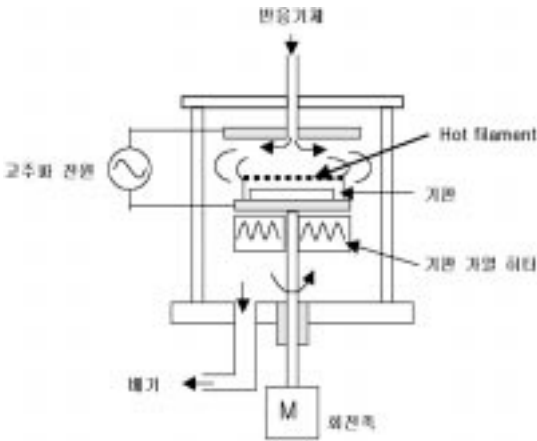


<그림 9> 레이저 증착법으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브 다발에 대한 TEM 사진

으로 합성한 단중벽 탄소나노튜브의 다발에 대한 TEM 사진을 보여준다. 그림에서 나타난 바와 같이 레이저증착법을 이용하면 직경이 아주 균일하고 그래파이트 면의 간격이 0.34 nm인 균일한 단중벽 탄소나노튜브를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 단중벽 나노튜브들은 대부분 다발의 형태로 나타난다.

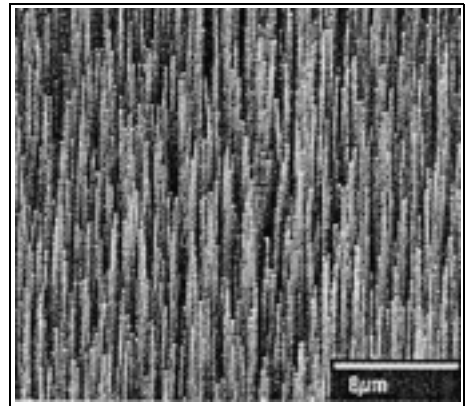
3. 플라즈마 화학기상증착법 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

플라즈마 CVD의 장점은 전기방전법이나 레이저증착법에 비해서 비교적 저온에서 탄소나노튜브를 합성할 수 있는 장점이 있다. 플라즈마 방식

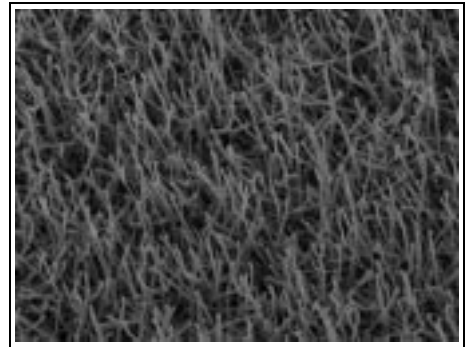


〈그림 10〉 평행 평판형 전극 방식의 플라즈마 CVD 장치

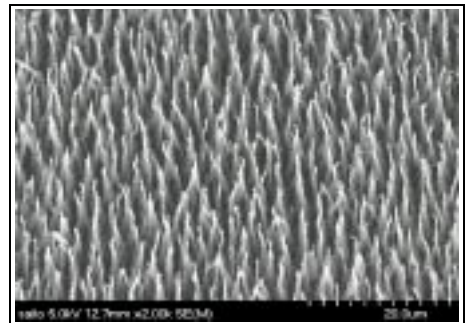
은 두 전극 사이에 인가되는 직류 또는 고주파 전계에 의하여 반응가스를 글로우 방전시키는 방법이다. 일반적으로 플라즈마 CVD에서 반응가스 방전에 사용하는 전원은 DC, RF(13.56MHz), Microwave(2.47GHz)로 구분할 수 있다. 〈그림 10〉은 플라즈마 CVD 장치에 대한 대표적인 개략도이다. 보통 탄소나노튜브를 합성하기 위한 기판은 접지시킨 하부전극위에 놓이고, 반응가스는 상부전극에서 공급하는 형태를 갖는다. 이 경우 열저항 히터를 하부전극 아랫부분에 설치하거나 두 전극 사이에 필라멘트형태로 설치하여 반응가스를 분해하거나 나노튜브를 합성하는데 필요한 에너지를 공급하게 된다. 탄소나노튜브 합성에는 CH₄, C₂H₂, C₂H₄ 등이 반응가스로 사용된다. 〈그림 11〉은 미국의 Ren 그룹에서 C₂H₂ 가스와 NH₃ 가스를 혼합가스로 사용해서 660℃ 이하의 온도에서 유리기판위에 DC 플라즈마방법으로 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진이다.^[17] 합성된 탄소나노튜브의 표면에 탄소파티클이 없는 깨끗한 상태이고 탄소나노튜브가 기판에 수직으로 잘 배향되어 있으며, 탄소나노튜브의 팁에는 니켈 촉매금속 덩어리가 존재하는 것을 보여주고 있다. 〈그림 12〉는 일진나노텍에서 RF 플라즈마방법으로 600℃ 이하에서 유리기판 위에 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다. 균일한 직경을 갖는 탄소나노튜브가 수직 배향으로 합성된 것을 알 수 있으며, 역시 탄소나



〈그림 11〉 DC 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브에 대한 SEM 사진

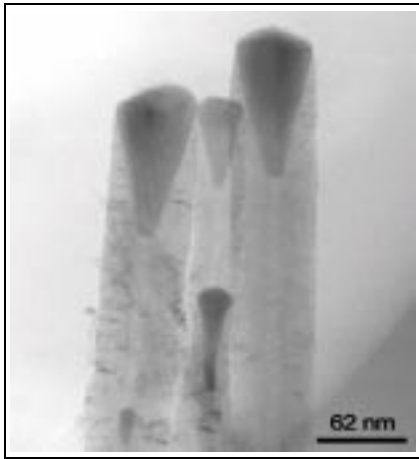


〈그림 12〉 RF 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진

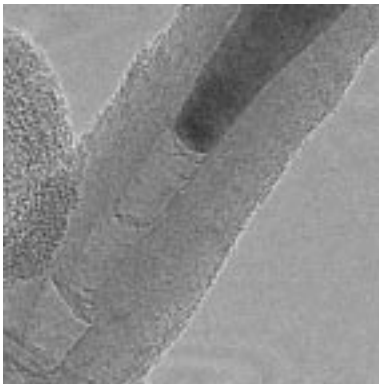


〈그림 13〉 Microwave 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진

노튜브의 팁 부분에 Ni 촉매금속 덩어리가 존재하는 것을 나타내고 있다. 〈그림 13〉은 일본 Mie대학의 Saito 그룹에서 마이크로파 플라즈마 방법으로 Fe-Co-Ni 합금기판 위에 600℃에서 합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고



〈그림 14〉 Microwave 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진



〈그림 15〉 Microwave 플라즈마 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진

있다. 앞서 언급한 유리기관 위에서 DC 플라즈마와 RF 플라즈마 방법으로 성장시킨 탄소나노튜브와는 다르게 탄소나노튜브가 다발형태로 꼬아지면서 수직방향으로 성장되는 특이한 형상을 나타내고 있다. 이경우에도 탄소나노튜브의 팁부분에 촉매금속으로 사용한 니켈 금속 덩어리가 존재하고 있다.

〈그림 14〉와 〈그림 15〉는 Saito 그룹에서 마이크로파 플라즈마 방법으로 Fe-Co-Ni 합금기관 위에 600°C에서 합성한 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여주고 있다. 대나무 구조를 갖는 탄소나노튜브의 팁부분에 니켈 촉매금속 덩어리가 존

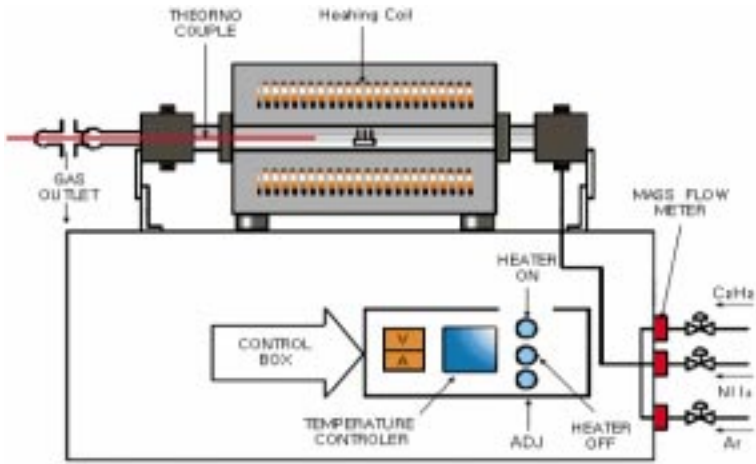
재하고 나노튜브를 구성하는 그래파이트 면은 축을 기준으로 30 이상의 각도를 가지고 herringbone 구조를 이루고 있다.

4. 열화학 기상증착법

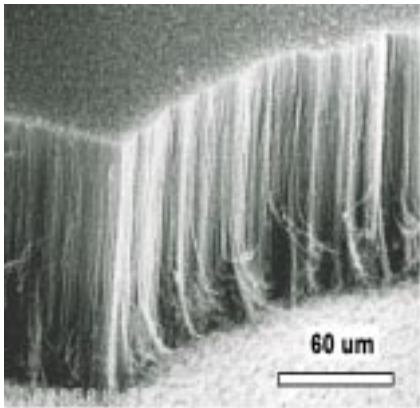
(Thermal Chemical Vapor Deposition)

대면적 기관 위에서 탄소나노튜브 합성은 앞으로의 FED를 비롯한 각종 전계방출 디스플레이에 적용할 수 있다는 점에서 기술적으로 아주 중요하다. 최근에 들어서 대면적 기관 위에서 열 CVD 방법으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 상당히 진척되었다. CVD 합성방법은 생성물이나 원료가 다양하고, 고순도 물질을 합성하기에 적합하며, 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 〈그림 16〉은 탄소나노튜브 합성에 사용되는 열 CVD 합성장치이다. 석영반응로의 외벽에 저항코일을 감아서 안정된 반응온도를 유지할 수 있고 반응로 내부에 온도를 감지할 수 있는 열전대가 설치되어 있다.

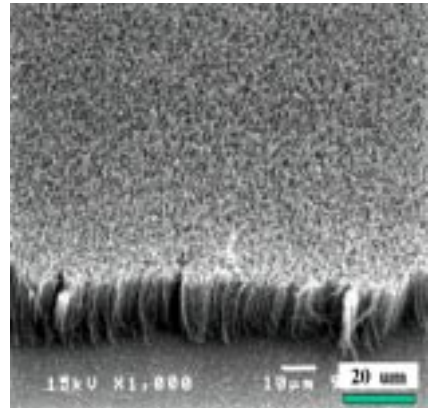
열 CVD법에 의한 탄소나노튜브의 합성방법은 아래와 같다. 먼저 실리콘 또는 실리콘 산화막 또는 알루미늄 기판위에 촉매금속으로서 Fe, Co, Ni 등을 수십 nm 정도의 두께로 증착한다. 이어서 촉매금속막이 증착된 기판을 반응로안에 넣어서 500~950°C의 온도 범위에서 NH₃ 또는 H₂ 분위기에서 열처리를 실시하여 촉매금속을 100nm 이하인 미세한 크기의 나노파티클로 형성시킨 후, 이어서 C₂H₂, CH₄, C₂H₄, CO 등의 탄화가스를 반응로 내부로 공급하여 탄소나노튜브를 성장시킨다. 〈그림 17〉은 군산대 나노튜브 연구실에서 950°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다. 표면에 탄소파티클이 없는 고순도의 탄소나노튜브가 수직 방향으로 정렬되어 균일하게 성장된 것을 나타내고 있다.^[24] 탄소나노튜브의 길이는 대략 100 μm이고 직경은 120nm인 것을 보여주고 있다. 〈그림 18〉은 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 표면부분에 대한 고배율 SEM 사진을 보여주고 있다. 개개의 탄소나노튜브의 팁이 각각 분리되어 있고 팁의 끝부분이 막혀 있는 것을



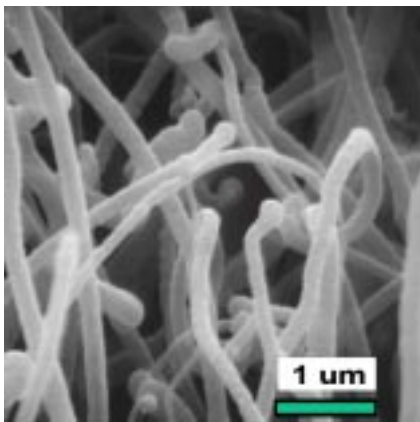
〈그림 16〉 탄소나노튜브를 합성하기 위한 열 CVD 장치



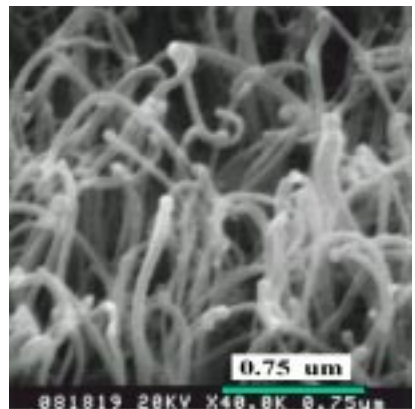
〈그림 17〉 950°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진



〈그림 19〉 750°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진



〈그림 18〉 950°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 고배율 표면 SEM 사진

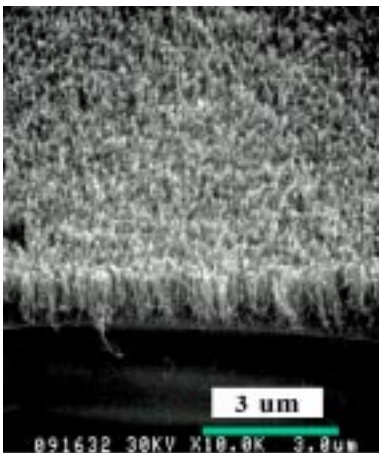


〈그림 20〉 750°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 고배율 표면 SEM 사진

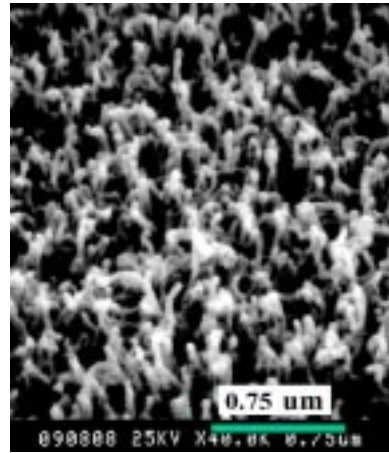
알 수 있다.

〈그림 19〉는 군산대 나노튜브 연구실에서 열 CVD법으로 750°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다.^[27] 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브와 마찬가지로 역시 표면에 탄소파티클이 없는 고순도의 탄소나노튜브가 수직 방향으로 정렬되어 균일하게 성장된 것을 나타내고 있으나, 탄소나노튜브의 길이는 대략 10 μm 이고 직경은 약 60 nm인 것을 보여주고 있다. 〈그림 20〉은 750°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 표면부분에 대한 고배율 SEM 사진을 보여주고 있다. 탄소나노튜브의 팁부분의 형상은 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브와 거의 동일하지만 나노튜브의 직경이 크게 감소한 것을 보여주고 있다.

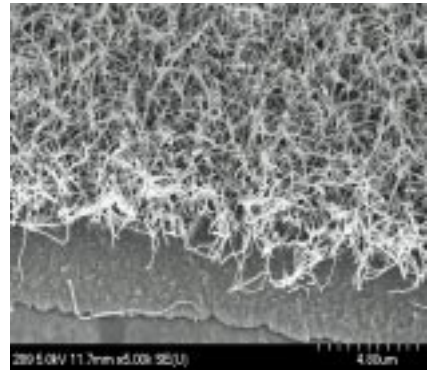
〈그림 21〉은 군산대 나노튜브 연구실에서 2단계 성장법을 사용하여 실리콘 산화막 기판 위에서 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다.^[28] 950°C와 750°C에서 성장시킨 탄소나노튜브와 마찬가지로 역시 표면에 탄소파티클이 없는 고순도의 탄소나노튜브가 수직 방향으로 정렬되어 균일하게 성장된 것을 나타내고 있으나, 탄소나노튜브의 길이는 대략 1 μm 이고 직경은 약 20 nm인 것을 보여주고 있다. 열 CVD법에 의한 탄소나노튜브 성장에서는 온도가



〈그림 21〉 550°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진



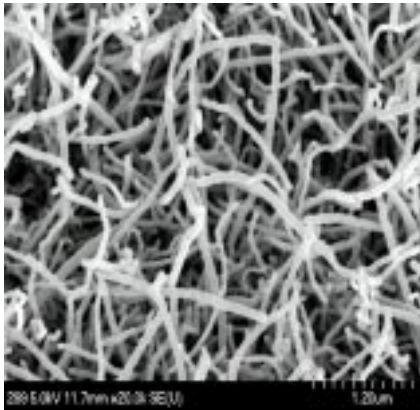
〈그림 22〉 550°C에서 열 CVD법으로 성장시킨 탄소나노튜브의 고배율 표면 SEM 사진



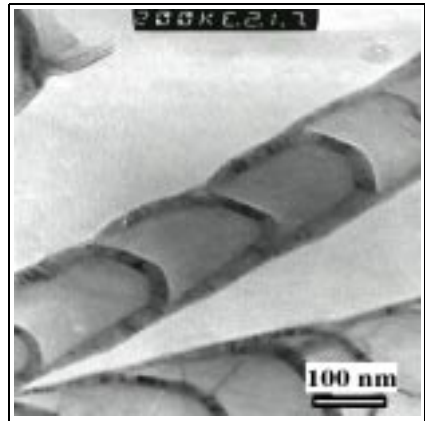
〈그림 23〉 550°C에서 Ti막이 증착된 소다라임 글라스 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진

감소할수록 탄소나노튜브의 성장속도가 감소하고 직경도 감소하는 특성을 나타내고 있다. 〈그림 22〉는 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 표면부분에 대한 고배율 SEM 사진을 보여주고 있다. 탄소나노튜브의 팁부분의 형상은 고온에서 성장시킨 탄소나노튜브와 거의 유사하지만 나노튜브의 밀도와 직경은 크게 감소한 것을 보여주고 있다.

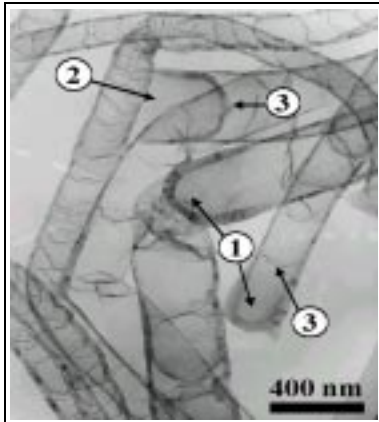
〈그림 23〉은 역시 군산대 나노튜브 연구실에서 2단계 성장법을 사용하여 550°C에서 Ti막이 증착된 소다라임 글라스 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 SEM 사진을 보여주고 있다.^[29] 소다라임글라스는 녹는점이 550°C로 낮은 편이지만 진공실



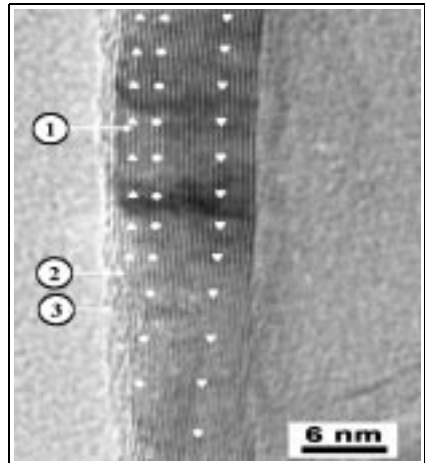
<그림 24> 550°C에서 소다라임 글라스 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 표면에 대한 고배율 SEM 사진



<그림 26> 한 개의 탄소나노튜브에 대한 확대된 TEM 사진



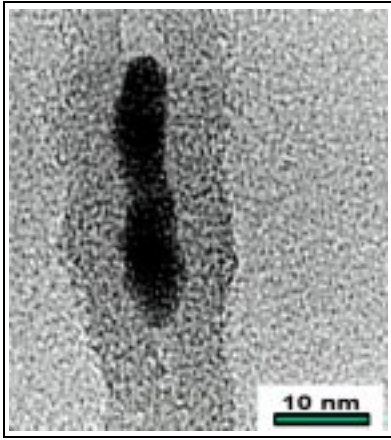
<그림 25> 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진



<그림 27> 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브를 고배율로 확대한 TEM 사진

장에 유리하고 가격이 저렴하여 각종 디스플레이에 대부분 사용되고있는 기관재료이다. Ti막은 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성을 평가하기 위하여 캐소드로 사용한다. 550°C에서 실리콘 산화막기관위에 성장시킨 탄소나노튜브와 다르게 탄소나노튜브의 수직배향성이 그다지 좋지 않지만 표면에 탄소파티클이 없는 고순도의 탄소나노튜브가 합성된 것을 보여주고 있다. <그림 24>는 550°C에서 소다라임 글라스 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 표면에 대한 고배율 SEM 사진이다. 탄소나노튜브 팁의 끝부분이 막혀 있고 대부분의 탄소나노튜브가 기관에 누워있는 형상이지만 팁부분은 전계방출이 쉽게 일어날 수 있도록 윗쪽으로 향하고 있다.

<그림 25>는 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진을 보여주고 있다.^[24] 다중벽 탄소나노튜브의 내부가 비어있고, 대나무구조를 가지고 있으며, 팁의 끝부분이 막혀 있는 것을 나타내고 있다. 그림에서 ①은 팁의 끝부분이 막혀있는 구조를 보여주고, ②는 촉매금속 파티클이 떨어져나간 뿌리부분을 나타내며, ③은 대나무구조에서의 마디 형태를 나타낸다. <그림 26>은 한 개의 탄소나노튜브에 대한 확대된 TEM 사진으로서, 탄소나노튜브가 거의 일정한 간격으로 마디가 형성되어 있으며 마디의 형상이 일정한 것으로 나타난다. 이러한 나노튜브의 마디 형상은



〈그림 28〉 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브에 대한 고배율 TEM 사진

촉매금속의 표면 형상에 의존하고 또한 나노튜브의 대나무구조 마디간격은 나노튜브의 성장속도와 촉매금속 덩어리의 크기에 의해서 결정된다.

〈그림 27〉은 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브를 고배율로 확대한 TEM 사진이다.^[24] 나노튜브의 결정성이 우수하고 각각의 그래파이트 면이 0.34 nm의 간격을 유지하고 있다. 안쪽의 그래파이트면은 결정성이 우수한 반면에 바깥쪽에 위치하는 그래파이트면의 결정성은 나쁜 것으로 나타났다. 또한 그래파이트 면은 나노튜브 축방향에 대하여 약간의 각도로 기울기를 가지고 있기 때문에 안쪽에 존재하던 그래파이트 면도 점차적으로 바깥쪽으로 밀려나게 되며 나노튜브의 외벽에 위치하게 되면 결정성이 나빠지다가 결국은 그래파이트 면이 사라지는 형태를 보이고 있다.^[24]

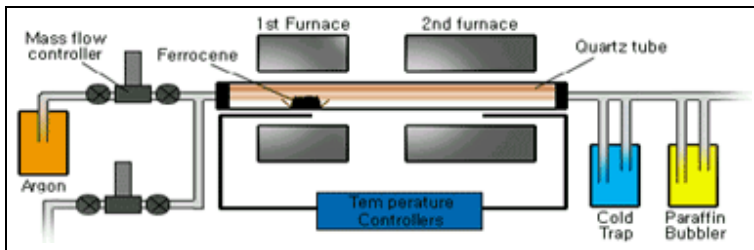
〈그림 28〉은 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브

브에 대한 고배율 TEM 사진을 보여주고 있다. 각각의 그래파이트 면이 0.34 nm의 간격을 유지하고 있지만 그래파이트면의 나노튜브의 결정성이 그다지 좋지 않고, 나노튜브 내부에 촉매금속 덩어리가 함유되어 있는 양상을 보여주고 있다. 일반적으로 저온에서 성장시킨 탄소나노튜브는 고온에서 성장시킨 탄소나노튜브에 비해서 직경이 가늘고 길이가 짧으며 결정성이 떨어지는 양상을 보이고 있다.^[29] 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브는 이중벽구조이고 내부가 비어있는 대나무구조이며, 팁의 끝부분이 막혀있는 구조를 나타내고 있다. 특히 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 경우에는 내부의 빈 공간이나 팁 부분에서 촉매금속 덩어리가 존재하는 경우가 자주 발견된다.

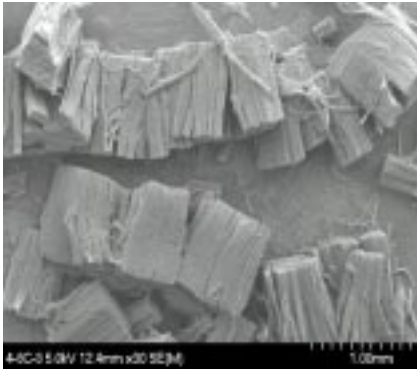
5. 기상화합성장법 (Vapor Phase Growth)

기존의 CVD법은 기판 위에 촉매금속을 증착시킨 후, 이러한 촉매금속 위에 C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , CO 등의 반응가스를 이용해서 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다. 그러나 기상합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로 안에 상기의 반응가스와 $Fe(CO)_5$ 또는 Ferrocene 또는 metal nitrate 등의 촉매금속을 직접 공급하여 탄소나노튜브를 직접 합성하는 방법으로써, 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 평가되고 있다. 〈그림 29〉는 탄소나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치의 개략도이다.

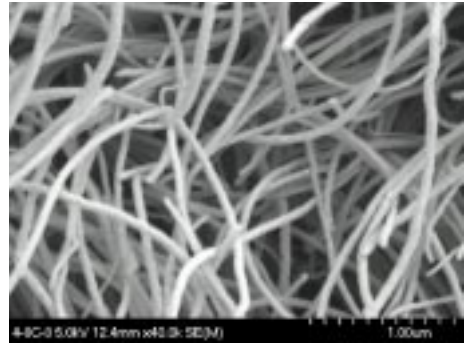
장치의 한편에 반응가스를 공급하기 위한 장치가 설치되어 있고 반응로 내에 촉매금속 분말이 들어있는 보트가 설치되어 있다. 반응로는 2단계



〈그림 29〉 탄소나노튜브의 기상합성법에 사용되는 장치구조도



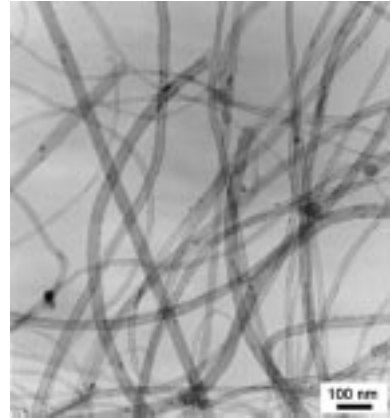
〈그림 30〉 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 SEM



〈그림 31〉 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 고배율 SEM 사진

온도영역으로 설계되어 있는데, 촉매금속 분말이 들어 있는 보트가 위치한 제1온도 영역은 비교적 저온으로 유지되고 탄소나노튜브의 합성이 이루어지는 제2온도 영역은 고온으로 유지된다. 제1온도 영역은 탄화가스를 분해할 수 없지만 촉매금속을 기화시키기엔 충분한 비교적 저온으로 유지시킨다. 일단 제1온도 영역에서 촉매금속 분말로부터 기화되는 촉매금속은 원자 상태이지만 반응로 안에서 원자들간의 충돌과 결합과정을 통하여 수-수십 nm 크기의 미세한 파티클로 형성된다. 저온영역에서 촉매금속 분말로부터 기화된 미세한 촉매금속 파티클이 제2온도 영역에 도달되면, 반응로 내부로 공급된 후, 제2온도 영역에서 고온에 의해서 분해된 탄화가스가 촉매금속 파티클에 흡착된 후 확산하여 촉매금속 파티클에서 탄소나노튜브의 합성이 진행된다. 한편 촉매금속 소오스로 $Fe(CO)_5$ 와 같은 액체 상태의 유기금속화합물을 사용하는 경우에는 Ar 또는 반응가스를 유기금속화합물이 담겨진 bottle에 직접 공급하여 bubbling시킴으로써 반응로 내부에서 탄소나노튜브를 합성시킨다.

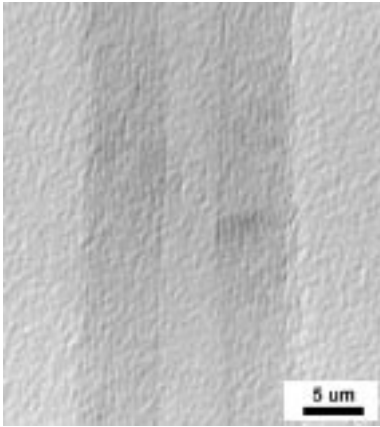
〈그림 30〉은 군산대 나노튜브 연구실에서 C_2H_2 와 $Fe(CO)_5$ 를 사용하여 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 $1000 \mu m$ 정도의 길이를 갖는 고순도의 탄소나노튜브들이 촉매금속이 증착된 기관 없이도 반응로 내에서 기상반응에 의해서 고밀도로 균일하게 합성된 것을 알 수 있다.



〈그림 32〉 기상합성법에 의해서 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진

〈그림 31〉은 기상합성법에 의해서 합성된 탄소나노튜브의 고배율 SEM 사진이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 약 50 nm 정도의 직경을 갖는 고순도의 탄소나노튜브들이 표면에 탄소파티클이 전혀 없으며 고밀도로 균일하게 합성된 것을 알 수 있다.

〈그림 32〉는 기상합성법에 의해서 합성시킨 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 TEM 사진에서 탄소나노튜브는 직경이 30 nm 이하이고 다중벽구조를 가지며, 나노튜브의 가운데가 비어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 CVD법으로 성장시킨 나노튜브와 다르게 나노튜브에서 대나무 구조를 나타내는 마디는 거의 나타나지 않는다. 한편 탄소나노튜브의 내부가 부분적으로 검게 보



〈그림 33〉 기상합성법에 의해서 합성시킨 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진

이는 부분은 합성시 촉매금속 덩어리가 나노튜브의 내부로 흡인된 것을 보이고 있지만 대부분의 나노튜브는 비교적 순도가 높고 나노튜브 표면에 탄소파티클이 없는 것을 나타내고 있다.

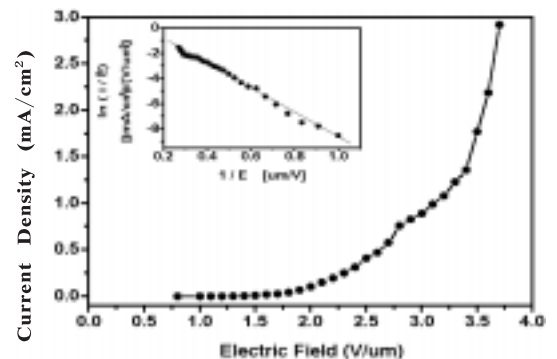
〈그림 33〉은 기상합성법에 의해서 합성시킨 탄소나노튜브의 고배율 TEM 사진이다. TEM 분석에 의하면 탄소나노튜브의 그래파이트면은 간격이 0.34nm이고 결정성이 우수한 것을 보여주고 있다. 즉 그래파이트면의 결정성이 열 CVD에 의해 합성시킨 탄소나노튜브와 거의 비슷한 정도의 결정성을 갖고 있으며, 외경이 약 15nm이고 내경이 5nm인 가는 나노튜브를 보여주고 있다. 고배율 TEM 사진에 의하면 기상합성법에 의해 대량으로 합성한 탄소나노튜브의 결정성도 상당히 안정된 상태인 것을 알 수 있다.

III. 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성

탄소나노튜브를 FED에 적용하는 방법은 크게 두가지로 구분되어 연구가 진행되고 있다. 첫 번째는 탄소나노튜브가 기판에 수직배향으로 성장되는 특성을 이용하여 기존의 실리콘 팁이나 금속팁에 적용하던 공정을 그대로 탄소나노튜브에 적용하는 방법이다. 두 번째는 탄소나노튜브와 전도성폴리머를 혼합체로 만들어 스크린 프린팅 방법으로 대면적에서 간편한 방법으로 탄소나노투

브 팁을 수직으로 배열시키는 방법이다. 전자의 방법은 전자통신연구원을 중심으로 하여 연구가 활발하게 진행되고 있는데 주로 고품질의 FED 개발에 주력을 하고 있다.^[30,31] 후자의 방법은 삼성종합기술원에서 대면적 FED 개발에 적극적으로 활용하고 있는데 이방법은 대면적 저비용 FED 개발에 유리한 것으로 평가되고 있다.^[32] 실제로 2000년도에 삼성종합기술원에서는 15인치 풀칼라 FED를 개발하여 발표한 바있다. 본 내용에서는 주로 기판에 수직배향된 탄소나노튜브에 대한 전계전자방출 특성에 대하여 평가하고자 한다.

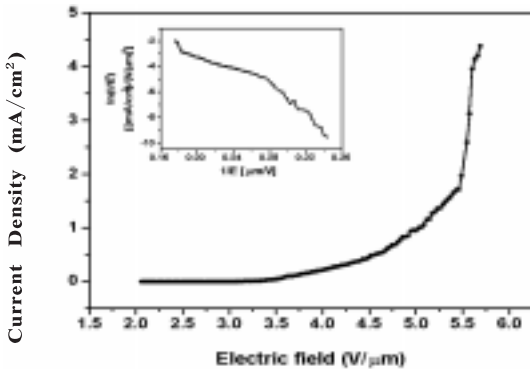
〈그림 34〉는 군산대 나노튜브 연구실에서 열 CVD법으로 950°C에서 성장시킨 수직배향된 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성을 나타내고 있다.^[23] 실리콘기판을 산화시켜 실리콘 산화막을 300nm 성장시킨 후, 음극전극으로 사용하기 위하여 Ti 막을 100nm 증착시킨 다음, 촉매금속막을 증착시켜 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브의 팁과 양극 전극 사이의 간극은 200 μm 로 유지시켰다. 그림에서 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성은 0.8V/ μm 에서 turn-on이 일어나며 점점 전류가 증가하다가 3.7V/ μm 에서 최대전류치 2.9mA에 도달하면서 breakdown이 발생하였다. 이러한 전류밀도는 기존의 실리콘이나 금속 에미터 팁에 비해서 낮은 인가전압에서 아주 높은 전류밀도를 나타내고 있어서 탄소나노튜브를 전자방출원으로 사용할 경우 다양한 분야



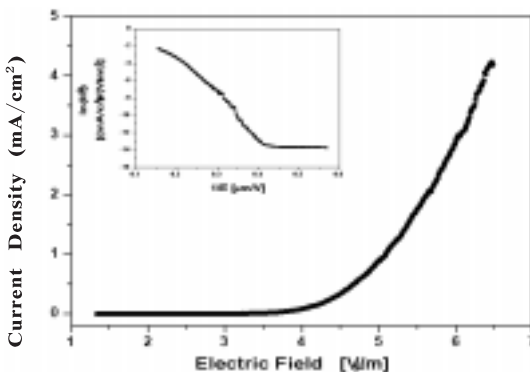
〈그림 34〉 열 CVD법으로 950°C에서 성장시킨 수직배향된 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성

에서 응용이 기대된다. 또한 Fowler-Nordheim 곡선이 직선을 나타내므로 전자방출이 터널링에 의한 것을 보여주고 있다.

〈그림 35〉는 군산대 나노튜브 연구실에서 열 CVD법으로 750°C에서 실리콘 기판에 수직배향으로 성장시킨 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성을 나타내고 있다. 탄소나노튜브 하부에는 음극전극으로 사용하기 위하여 고농도 실리콘기판이 사용되었고, 탄소나노튜브의 팁과 양극 전극 사이의 간극은 350 μm 로 유지시켰다. 그림에서 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성은 3.2 V/ μm 에서 turn-on이 일어나며 점점 전류가 증가하다가 5.7 V/ μm 에서 최대전류치 4.4 mA에 도달하면서 breakdown이 발생하였다. 이러한 전자방출특성은 950°C에서 성장시킨 탄소나노튜브에



〈그림 35〉 열 CVD법으로 750°C에서 실리콘 기판에 수직배향으로 성장시킨 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성



〈그림 36〉 열 CVD법으로 550°C에서 소다라임 글라스기판 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성

비해서는 약간 낮은 전류밀도 값이지만, 기존의 실리콘이나 금속 에미터 팁에 비해서는 여전히 낮은 인가전압에서 아주 높은 전류밀도를 나타내고 있어서 탄소나노튜브를 전자방출원으로 사용할 경우 다양한 분야에서 응용이 기대된다. 또한 Fowler-Nordheim 곡선이 직선을 나타내므로 전자방출이 터널링에 의한 것을 보여주고 있다.

〈그림 36〉은 군산대 나노튜브 연구실에서 열 CVD법으로 550°C에서 소다라임 글라스기판위에 성장시킨 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성을 나타내고 있다.^[29] 소다라임 글라스기판위에 Ti 막을 100 nm 증착시킨 후, Ni 촉매금속을 증착시킨 다음, 탄화가스를 반응시켜 탄소나노튜브를 니켈 촉매금속막위에 성장시켰다. 탄소나노튜브의 팁과 양극전극 사이의 간극은 200 μm 로 유지시켰다. 그림에서 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성은 3.7 V/ μm 에서 turn-on이 일어나며 점점 전류가 증가하다가 6.5 V/ μm 에서 최대전류치 4.2 mA에 도달하면서 breakdown이 발생하였다. 이러한 전자방출특성은 950°C 또는 750°C에서 성장시킨 탄소나노튜브에 비해서는 낮은 전류밀도 값을 나타낸다. 이러한 전류밀도의 차이는 탄소나노튜브의 결정성과 수직배향성에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 550°C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 전자방출특성은 여전히 기존의 실리콘이나 금속 에미터 팁에 비해서는 아주 높은 전류밀도를 나타내고 있어서 특히 유리기판을 이용한 각종 디스플레이의 제작에 탄소나노튜브가 전자방출원으로 응용될 수 있는 것을 보여준다.

IV. 결 론

탄소나노튜브합성은 전기방전법, 레이저증착법, 열분해법, 플라즈마 CVD법, 열 CVD법, 기상합성법으로 구분할 수 있다. 여러 가지 탄소나노튜브 합성방법 중에서 열 CVD법 또는 플라즈마 CVD법은 기판에 수직배향으로 합성이 가능하기 때문에 FED에 응용할 경우, 기존의 실리콘 팁이나 금속팁에 적용하던 공정을 그대로 이용할 수

있는 장점이 있다. 반면에 전기방전법, 레이저증착법, 열분해법, 기상합성법으로 합성한 탄소나노튜브는 기판에 수직배향이 불가능하기 때문에 기존의 실리콘 팁이나 금속팁에 적용하던 공정을 그대로 이용할 수는 없지만 탄소나노튜브와 전도성폴리머를 혼합체로 만들어 스크린 프린팅기법을 사용하면 대면적에서 비교적 간편한 방법으로 FED에 적용할 수 있다. 따라서 탄소나노튜브를 FED의 에미터로 응용하기 위해서는 탄소나노튜브의 저온합성기술, 수직배향기술, 대면적 합성기술, 고품질 합성기술, 구조제어기술, 대량합성기술 등이 중요한 요소로 부각된다.

한편 기판에 수직배향된 탄소나노튜브의 전계전자방출 특성은 기존의 실리콘이나 금속 팁에 비해서 저전압에서 높은 방출전류밀도를 나타내므로 향후 각종 시스템의 전자방출원 및 디스플레이로서 응용 가능성이 매우 높다고 평가된다. 탄소나노튜브의 FED 응용은 앞서 언급한 바와 같이 두가지 방향으로 진행되고 있다. 첫 번째는 탄소나노튜브가 기판에 수직배향으로 성장되는 특성을 이용하여 기존의 실리콘 팁이나 금속팁에 적용하던 공정을 그대로 탄소나노튜브에 적용하는 방법이고, 두 번째는 탄소나노튜브와 전도성폴리머를 혼합체로 만들어 스크린 프린팅법으로 대면적에서 간편한 방법으로 탄소나노튜브 팁을 수직으로 배열시키는 방법이다. 탄소나노튜브를 이용한 FED 개발에 있어서, 어느 방법이 더 효율적이고 실제적인 적용방법이 될지는 알 수 없지만 현재로는 각각의 방법이 가진 장점을 최대한 부각시켜 두가지 방법을 이용하는 FED 응용 기술을 개발할 필요가 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [2] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* 261 (1993) 1316.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press Inc., 1996), Chapter 19, and references therein.
- [4] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbensen, and J. M. Gibson, *Nature* 381 (1996) 678.
- [5] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature* 391 (1998) 466.
- [6] S. H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature* 399 (1999) 132.
- [7] W. A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* 270 (1995) 1179.
- [8] S. J. Tans, R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* 393 (1998) 49.
- [9] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, *Science* 286 (1999) 1127.
- [10] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science* 287 (2000) 622.
- [11] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
- [12] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [13] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
- [14] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 756.
- [15] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.

- [16] Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Nature* 388 (1997) 52.
- [17] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [18] J. Han, W. Yang, J. B. Yoo, C. Y. Park, *J. Appl. Phys.* 39 (2000) 7363.
- [19] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1776.
- [20] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qain, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701.
- [21] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Casell, and H. Dai, *Science* 283 (1999) 512.
- [22] C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 556.
- [23] C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 175.
- [24] C. J. Lee and J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3397 (2000) 21.
- [25] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, Rhhul Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998) 47.
- [26] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmnd, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 91.
- [27] C. J. Lee, and J. Park, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 2365.
- [28] C. J. Lee, and K. H. Son, J. Park, J. E. Yoo, Y. Huh, and J. Y. Lee, *Chem. phys. Lett.*, 338 (2001) 113.
- [29] C. J. Lee, J. Park, S. Han, and J. Ihm, *Chem. Phys. Lett.*, 337 (2001) 398.
- [30] Y. C. choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2367.
- [31] Y. H. Song, D. H. Kim, S. W. Lee, S. K. Lee, M. Y. Jung, S. Y. Kang, Y R. Cho, J. H. Lee, K. I. Cho, C. J. Lee, *SID* 2000, 1252.
- [32] W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Lee, M. J. Yun, J. H. Kang, Y. S. Choi, N. S. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1547.