

금속 기판 위에 성장한 탄소나노튜브 특성에 관한 연구

김현숙† · 박성렬* · 양지훈 · 문상현 · 박종윤 · 박래준**

성균관대학교 물리학과, *성균관대학교 나노튜브 및 나노복합구조 연구센터

***(주)아이티엘*

(논문접수일 : 2002년 9월 11일)

Growth of carbon nanotubes on metal substrates using microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition

Hyun Suk Kim†, Serng-Yerl Park, Ji Hoon Yang, Sang Hyun Moon, Chong-Yun Park, and Rae Jun Park*

Center for Nanotubes and Nanostructured composites, Department of Physics,

**Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, 440-746, Korea*

***ITL Inc.*

(Received September 11, 2002)

요 약

MPECVD(micro-wave plasma-enhanced chemical vapor deposition)를 이용하여 금속(SUS304) 기판에 650°C에서 CH₄(11%)와 H₂(89%)를 주입하여 탄소나노튜브를 성장시켰으며, 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 성장양상, 굽기등을 조사하였다. Raman 스펙트럼으로 탄소나노튜브의 결정성과 불순물 또는 결합등을 알아보고, TEM으로 다중벽 탄소나노튜브가 성장하였음을 확인하였으며, I-V측정을 통해 얻은 turn-on-field와 전류밀도는 각각 4.4 V/ μ m 와 $8.4 \times 10^1 \mu$ A/cm²이었다.

Abstract

Carbon nanotubes on metal(SUS304) substrates were synthesized by using micro-wave plasma-enhanced chemical vapor deposition at 650°C with gas mixture CH₄(11%) and H₂(89%). Their structure was investigated by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Raman spectroscopy was also used to justify the structure and crystallinity of graphite sheets. High-resolution transmission electron microscopy images clearly showed carbon nanotubes to be multiwalled. The measured turn-on field and current density obtained from I-V measurement were 4.4 V/ μ m and $8.4 \times 10^1 \mu$ A/cm², respectively.

1. 서 론

탄소는 여러 가지 다양한 형태로 존재하게 되는데 그 중에서도 탄소나노튜브는 역학적으로 견고하고 물리적, 화학적으로 독특한 성질을 가지고 있을 [1-2] 뿐만 아니라 안정성이 뛰어나며 열전도도가 높고 속이 비어 있어 가볍다는 특성 때문에 다양한

분야에 응용할 수 있다. 최근 탄소나노튜브는 FED(field emission display)등에 전계전자 방출원으로써의 응용에 관한 연구는 전 세계적으로 가장 활발히 연구되고 있는 대표적인 분야중의 하나이다. 전계 방출은 열전자방출과는 달리 전자를 방출하는데 있어 방출원 가열이 필요로 하지 않고 전기장(전계)만이 필요로 하기 때문에 흔히 냉전자 방출(cold emission)

† E-mail : cypark@yurim.skku.ac.kr

이라고도 한다. 전계 방출에서는 전자가 상온에서 방출되기 때문에 열전자 방출에 비해 outgassing으로 인해 진공도가 저하되어 내부 방전을 일으키는 것을 방지할 수 있고, 방출되는 전류는 전압에 의해 조절되어진다 [3]. 탄소나노튜브를 이용한 전계 방출 전자는 매우 좁은 에너지 분포를 갖기 때문에 기존의 열전자 방출원 보다 더 높은 공간 분해능의 전자방출원으로 사용할 수 있다 [4]. 또한 Yahachi Saito 등은 MWNT(Multi-Wall Nanotube)를 사용하여 제작한 음극선관(cathode-ray tube)이 기존의 열전자관 보다 100배 더 밝고 수명도 8000시간이나 됨을 보고하였다 [5]. 전계 방출 cathode는 FED 및 전자총과 같은 전자 발생 장치에 다양하게 응용되어진다 [6]. 탄소나노튜브 emitter는 $\sim 1 \mu\text{A}/\text{tube}$ 의 매우 높은 전계 방출율이 실험적으로 확인되었다 [7]. 그러나 탄소나노튜브를 성장시키는데 있어서 면적이 증가하면 나노튜브의 밀도, 높이의 불균일성등 때문에 방출 전류 밀도가 감소하기도 한다. 그래서 안정된 방출 전류를 가진 cathode로 적합한 탄소나노튜브의 최적조건이 매우 중요하다 [8]. 탄소나노튜브가 발견된 이래로 thermal decomposition of hydrocarbon, laser-ablation, PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)등의 다양한 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장하고 있다 [9-10]. 플라즈마 CVD의 장점은 전기방전법이나 레이저증착법에 비해서 비교적 저온에서 탄소나노튜브를 성장할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 플라즈마 CVD에서 반응가스 방전에 사용하는 전원은 DC(13.56 MHz), Microwave (2.47 GHz)로 구분할 수 있고 탄소나노튜브 합성에는 CH_4 , C_2H_2 , H_2 등이 반응가스로 사용된다.

본 연구에서는 MPECVD를 이용하여 금속 기판 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 측정하였다. SEM, TEM, Raman spectroscopy를 이용하여 탄소나노튜브의 형상과 구조적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 탄소나노튜브를 성장시키기 위해 MPECVD(Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)를 이용하였다. 시료는 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 SUS304 기판을 사용했으며 세가지 기판 조건에

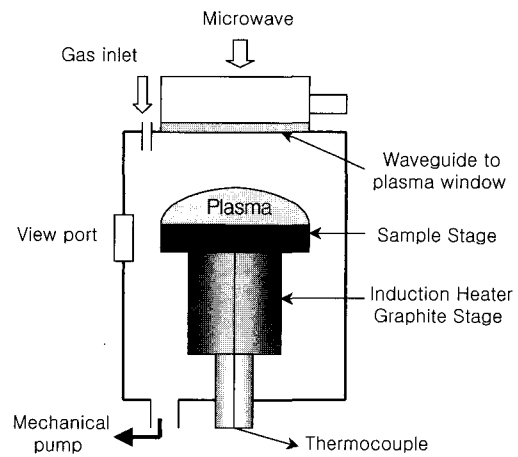


Fig. 1. Schematic diagram of MPECVD.

따른 성장 양상을 살펴보았다. SUS 위에 바로 성장시키는 것과 Ni을 100 nm 증착한 기판, TiN을 100 nm 증착한 후 Ni을 100 nm 두께로 증착한 기판을 사용하였다. 마그네트론 스파터링법으로 TiN은 600°C 에서 증착하였고, Ni은 상온에서 증착시 진공도는 3.7×10^{-3} torr이며 rf power는 5 Wcm^{-2} 이다. 이후 준비된 기판 위에 MPECVD를 이용하여 약 650°C 에서 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브 성장조건은 CH_4 (11%)와 H_2 (89%)의 비율로 혼합하였으며, 공정압력은 5.5 torr이었고, 성장시 power는 1000 W로 하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 MPECVD의 개략도이다.

성장시간에 따라 각각의 emission 특성과 탄소나노튜브 길이와의 관계를 알고자 성장시간을 5분, 10분으로 하였다. 성장시간에 따라 성장상태를 확인하기 위해 SEM(Hitach, S-4500)을 이용하였으며, TEM(H-9000NA)을 통해 탄소나노튜브의 구조와 형태를 확인하였다. 또한 Raman spectroscopy은 633 nm의 파장을 갖는 He-Ne Laser로 탄소나노튜브의 결정성을 조사하였다. 전계방출 특성은 cathode와 anode사이의 간격을 $125 \mu\text{m}$ 으로 한 후 5×10^{-6} torr의 진공 챔버내에서 Keithely 248로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 SUS304 기판위에 바로 성장시킨 것과 그림 2(b)는 Ni을 100 nm 증착한 기판위에 650°C 에서

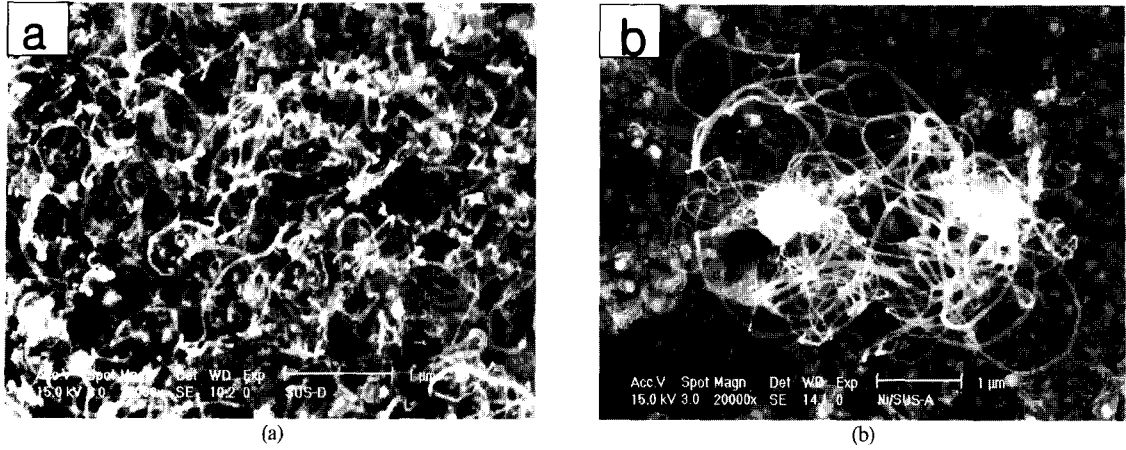


Fig. 2. SEM image for the CNTs growth on (a) SUS (b) Ni/SUS.

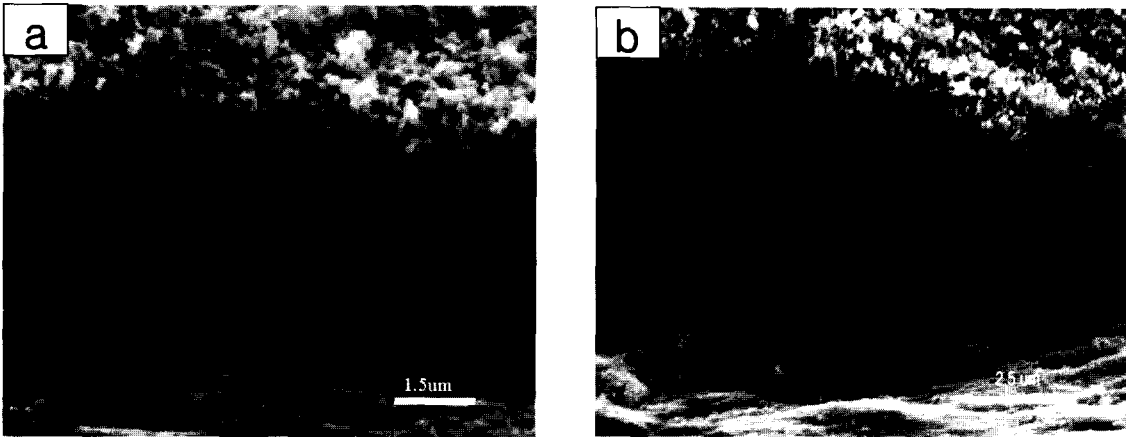


Fig. 3. SEM image for the CNTs growth on Ni/TiN/SUS (a) the CNTs grown for 5 min. (b) the CNTs grown for 10 min.

합성한 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 그림 2(a)는 탄소나노튜브의 밀도가 매우 낮고 성장 방향이 일정하지 않았으며, 그림 2(b)는 거의 성장하지 않음을 알 수 있었다. (a) SUS304에 함유된 천이금속(Fe, Co, Ni)의 양이 줄어 밀도가 낮아져 수직 성장하지 않으며, (b) SUS304에 직접 Ni 증착시킨 경우는 탄소나노튜브 성장을 위한 seed가 형성되지 않았음을 알 수 있다.

그림 3은 TiN을 증착한 후 Ni이 증착된 기판위에 성장한 탄소나노튜브의 사진을 보여준다. 그림 3(a)는 5분, 그림 3(b)는 10분 동안 성장한 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 직경은 성장시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 길이는 각각 약 5 μm , 8 μm

로 비교적 균일한 것을 알 수 있다. 그림 3(a), (b)에서 탄소나노튜브위에 탄소질 불순물이 쌓이는 원인에 대해서는 아직 명확하지 않다. 그러나 지금까지 많은 실험결과를 통해서 보면 Ni의 증착조건에 따라 탄소질 불순물이 생성되지 않는 경우가 있음을 관측하였으나 그 요인 또한 명확하지 않다.

그림 4은 성장된 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 탄소나노튜브는 다층으로 구성되어 있으며, 직경은 27 nm이고, 속이 비어 있는 튜브임을 보여주고 있다 [11,12]. 성장된 튜브 끝에는 촉매로 확인되어지는 Ni tip이 존재함으로 이 튜브는 tip 성장된 형태를 가지고 있는 것으로 확인되었다.

그림 5는 합성된 탄소나노튜브의 결정성과 불순물

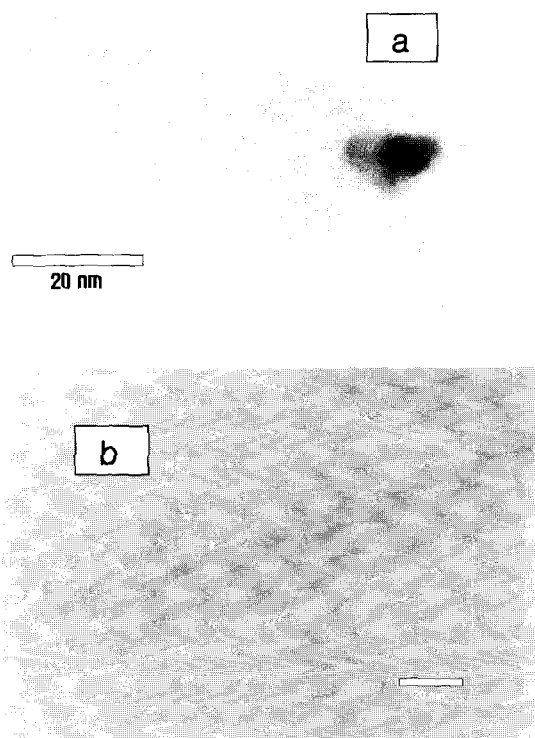


Fig. 4. HRTEM image of carbon nanotubes.

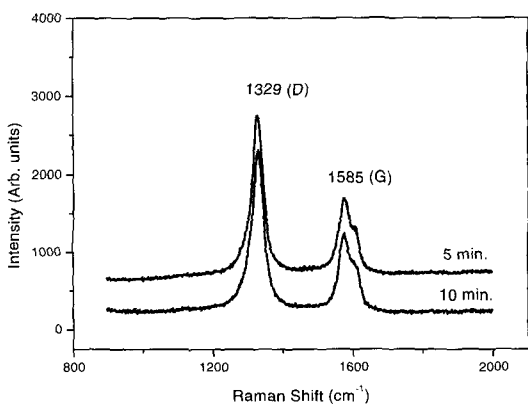


Fig. 5. Raman spectrum of (a)the CNTs grown for 5 min. (b)the CNTs grown for 10 min.

또는 결함등을 분석하기 위해 Raman 스펙트럼을 측정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소나노튜브의 흑연 구조의 특성을 보여주는 G-band(1585 cm^{-1})와 튜브의 구조적 결함 및 탄소질 불순물에서 유래하는,

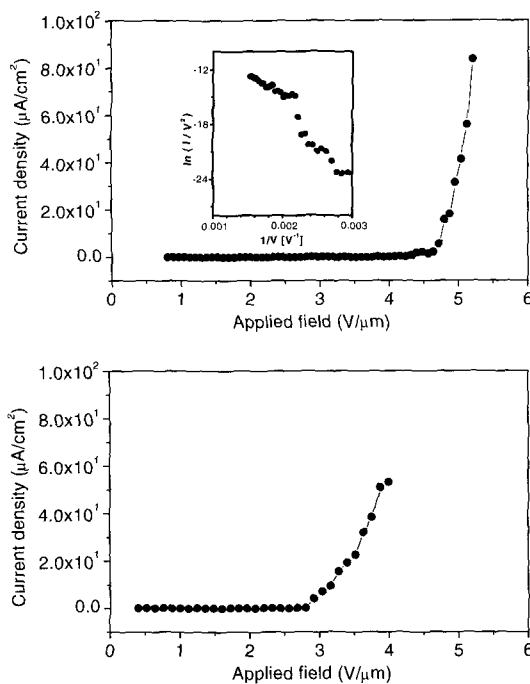


Fig. 6. Field emission current density vs. the applied field, for (a) the CNTs grown for 5 min. (b) the CNTs grown for 10 min.

즉 다양한 C-C 모드에서 유래하는 D-band(1329 cm^{-1})가 동시에 관측되었다 [13,14,15]. 두 시편 모두 D-band의 세기가 큰 것으로 미루어 결함이 많은 탄소나노튜브임을 알 수 있었다.

탄소나노튜브의 전계 방출 특성을 조사해 보기 위해 125 μm spacer를 이용하여 측정된 I-V 결과를 그림 6에 나타내었다. (a), (b)는 5분, 10분 성장시킨 시편 분석 그래프이다. 전계방출은 외부에서 인가한 전계에 의해 에너지 장벽에 변형이 일어나고, 이를 전자가 터널링 되면서 전류의 방출이 얻어지게 된다는 Fowler-Nordheim의 이론이다. 이 이론에 따르면 높은 전압과 전류의 대역에서 그래프는 직선의 형태를 나타내게 된다. 본 실험에서도 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성이 그림 5 내부에 있는 그래프와 같이 직선에서 약간 벗어난 형태를 띄고 있지만 직선의 형태로 나타난 것을 확인하였다. 전류가 방출되는 turn-on-field는 각각 약 4.4 $\text{V}/\mu\text{m}$, 2.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ 이며 그 대역의 전류밀도는 각각 $8.4 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $5.5 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다.

4. 결 론

본 연구에서는 MPCVD로 Ni이 증착된 SUS304 기판위에 650°C 이하의 온도에서 다층 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브는 성장 시간에 따라 직경은 큰 차이를 보이지 않았으며, 길이는 각각 5 μm , 8 μm 로 한 방향으로 배향되었음을 알 수 있었다.

튜브의 직경은 27 nm이고, 내부가 비어 있고 다층으로 구성되어 있는 탄소나노튜브로 확인되었다. 성장된 튜브 끝에는 촉매로 확인되어지는 Ni tip이 존재함으로 tip 성장된 형태를 가지고 있는 것으로 확인되었고, Raman 분석 결과로부터 비교적 많은 불순물을 포함하고 있기 때문에 1329 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타났다. 성장된 탄소나노튜브의 전계 방출 특성에서는 5분, 10분 성장시킨 시편의 전류 밀도가 각각 $8.4 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $5.5 \times 10^1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 5분 성장시킨 시편이 2배정도 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 전계 방출이 튜브의 길이에도 의존함을 보인다. 따라서 낮은 인가 전압에서 매우 큰 전류를 방출할 수 있는 안정성 있는 emitter로의 적용을 위해 탄소나노튜브의 길이의 최적조건도 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 과학기술부의 원자력연구개발 중장기계획사업(M20203290037-02A0907-00120)과 성균관대 나노튜브 및 나노복합구조연구센터(CNNC)를 통한 과학재단의 SRC 연구비 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

- [1] 김용현, 심홍선, 김용성, 장기주, 전기전자재료학회논문지 13(5), 13 (2000).
- [2] 김동호, 전기전자재료학회논문지 13(5), 29 (2000).
- [3] I. Brodie and C.A. Spindt, Advances in Electronics and Electron Phys. **83**, 106 (1992).
- [4] M. J. Fransen, T. L. van Rooy, P. Krstic, Appl. Surf. Sci. 312 (1999).
- [5] Y. Saito, and S. Uemura, Carbon 169 (2000).
- [6] W. Zhu, ed. Vacuum micro-electronics. 2001, Wiley.
- [7] K. A. Dean and B. R. Chalamala, Appl. Phys. Lett. **76**, 375 (2000).
- [8] B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, and O. Zhou, Adv. Mater. **13**, 1770 (2001).
- [9] T. Baird, J. R. Frayer and B. Grant, Nature **233**, 329 (1971).
- [10] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio, Science **282**, 1105 (1998).
- [11] J. H. Han, B-S Moon, W. S. Young, J-B. Yoo, and C-Y Park, Surf. Coat. Tech. **131**, 93 (2000).
- [12] Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, B. Gan, Rusli, and M. B. Yu, J. Phys. Chem. Solids, 1179 (2000).
- [13] Alvarez, L. Guillard, T. Sauvajol, J. L. Flamant, G. Laplaze, Appl. Phys. Lett A: Materials Science and Processing **70**, 169 (2000).
- [14] M. Samy De La Chapelle, C. Stephan. T. P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, L. Alvarez, D. Laplaze, E. Munoz, G. F. De La Fuente, T. Guillard, and G. Flament, Synthetic Metals **103**, 510 (1999).
- [15] Seungho Choi, Kwang-Ryeol Lee, Soo-ghee Oh, Soonil Lee, Applied Surface Science **17**, 169 (2001).