

열 화학 기상 증착법을 이용한 탄소 나노 튜브 전계 방출 소자의 제조

유완준 · 조유석 · 최규석 · 김도진[†] · 김효진 · 윤순길
충남대학교 공과대학 재료공학과 나노 재료 응용 실험실

Fabrication of Field Emission Device Using Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition

W. J. Yu, Y. S. Cho, G. S. Choi, D. J. Kim[†], H. Y. Kim and S. K. Yoon
Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2003년 4월 17일 받음, 2003년 5월 14일 최종수정본 받음)

Abstract We report a new fabrication process for carbon nanotube field emitters with high performance. The key of the fabrication process is trim-and-leveling the carbon nanotubes grown in trench structures by employing a planarization process, which leads to a uniform distance from the carbon nanotube tip to the electrode. In order to enable this processing, spin-on-glass liquid is applied over the CNTs grown in trench to have them stubborn adhesion among themselves as well as to the substrate. Thus fabricated emitters reveal an extremely stable emission and aging characteristics with a large current density of 40 mA/cm^2 at $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$. The field enhancement factor calculated from the F-N plot is $1.83 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, which is a very high value and indicates a superior quality of the emitter originating from the nature of open-tip and high stability of the carbon nanotubes obtained new process.

Key words carbon nanotubes, field emission, FED

1. 서 론

탄소 나노 튜브는 나노 사이즈의 작은 반경,¹⁾ 높은 길이에 대한 직경비 (aspect ratio),²⁾ 그리고 tip에서의 작은 곡률반경³⁾ 등의 특성으로 인하여 낮은 전기장에서 매우 높은 전류밀도의 월등한 전계 방출 특성^{4,5)}을 지니고 있어 전계 방출 소자에 응용되기 위해 많은 연구가 활발히 진행 중이다.^{6,7)} 탄소 나노튜브를 이용한 전계 방출 소자의 제작은 성장 후 기판에 도포하는 방법과 촉매금속의 선택적 증착을 통한 직접 성장 방법으로 나눌 수 있다. 전자에 해당되는 연구 결과로 1999년 삼성 SDI에서 성장된 단일벽 탄소 나노튜브를 기판에 도포하는 기술을 이용하여 전계방출 소자를 구현하였고,⁸⁾ 저 전압에서 기존의 Spindt형 전계 방출 소자에 비하여 높은 휘도 ($1,800 \text{ cd/cm}^2$ at $3.7 \text{ V}/\mu\text{m}$)를 나타내었다.⁹⁾ 일본의 Saito 연구그룹은 다중벽 탄소 나노 튜브를 이용한 전계 방출 디스플레이로의 응용가능성을 발표하였다.¹⁰⁾ 후자에 있어서는 여러 연구 그룹에서 사진 및 식각 공정을 이용한 탄소 나노튜브의 선택적 성장을 통하여 기판에서의 전계 방출 소자에 대한 연구를 진행하고 있다.^{11,12)} 기판에서 성장된 탄소 나노튜브를 이용한 전계방출 소자의 특성은 수직 정렬된 튜브를 그대로 사용할 수 있다는 잇점을 가지고 있지만, 성장된 튜브와 기판과의 밀착성이

좋지 않고 길이의 제어가 어렵기 때문에 전계 방출 소자 제작에 많은 기술적 한계를 가지고 있다. 따라서 많은 연구그룹들이 파우더 형태의 탄소 나노 튜브를 screen print 등의 방법으로 소자에 응용하고 있다.

본 연구에서는 탄소 나노 튜브의 전계 방출 특성을 증대시키기 위해 열 화학 기상 증착법과 photolithography 및 lift-off 공정등의 반도체 공정 방법으로 소자의 선택적 영역에서 나노 튜브를 기판에서 직접 수직 성장을 시켰으며, MP(mechanical polishing)공정을 위한 SOG (spin-on-glass) 코팅으로 나노 튜브와 기판과의 밀착성을 증가 시켰다. 그리고, MP 공정으로 기판에서 성장된 나노 튜브의 높이를 균일하게 만들어 2극관 구조의 전계 방출 소자를 구현해 보았으며, 이로써 높은 전류밀도를 얻을 수 있었고, Fowler-Nordheim plot으로 β (field enhancement factor)값을 구하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에서 탄소 나노튜브를 이용한 2극관 구조의 전계 방출 소자 제작을 위한 공정을 소개하였다. 본 실험에서는 $6 \mu\text{m}$ 깊이와 다양한 면적 크기를 갖는 trench 구조의 Si wafer (100) 기판에 photolithography 공정으로 patterning을 한 후(Fig. 1(a),(b)) DC sputter와 lift-off 공정을 통해 trench 구조의 바닥 면에 촉매금속인 Fe를 50 nm의 두께로 선택적으로 증착 하였다 (Fig. 1(c)). 촉

[†]E-Mail : dojin@cnu.ac.kr

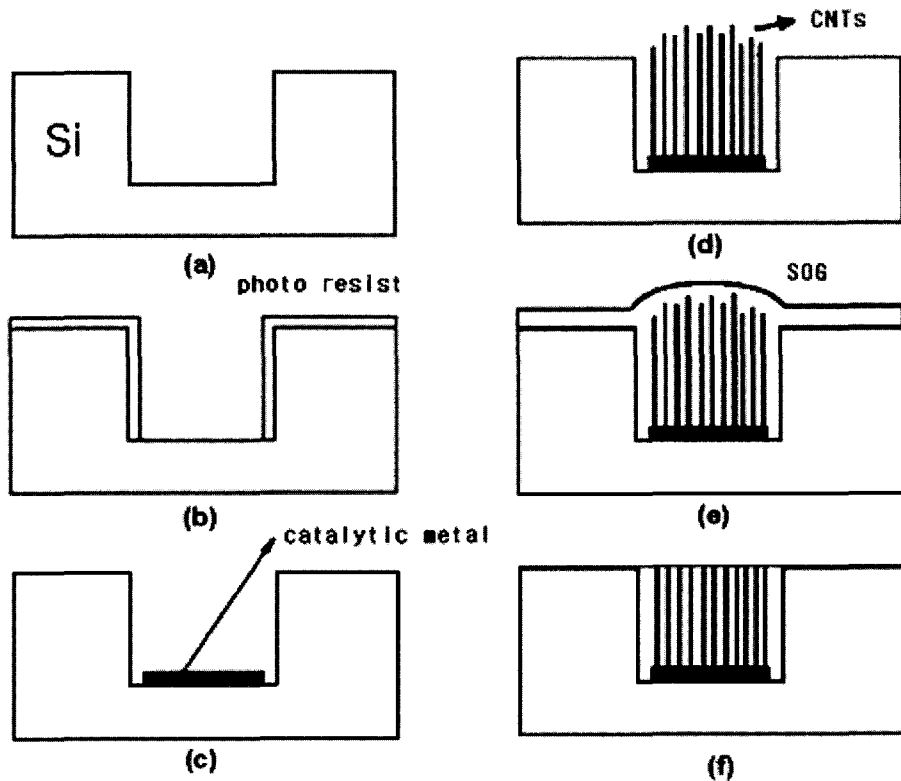


Fig. 1. Flow chart for the fabrication of the carbon nanotubes field emitter device.

매 금속이 증착된 기판은 열 화학 기상 증착 장비를 사용하여 900°C 에서 NH_3 가스 60 sccm의 전처리 과정을 5분간 거친 후 NH_3 60 sccm + C_2H_2 30 sccm에서 10분 동안 탄소 나노 튜브를 성장시켰다 (Fig. 1(d)). 탄소 나노 튜브의 성장 조건 및 성장 장치는 이미 발간된 논문에서 자세히 언급되어 있다.^{13,14)} 합성된 탄소 나노 튜브의 형상은 주사전자 현미경 (HITACH-4700) 과 투과전자 현미경을 통하여 합성 양상 및 구조를 관찰하였다.

Trench 기판 내에 선택적으로 합성된 탄소 나노 튜브와 기판과의 밀착성 증대와 MP 공정을 위하여 spin coater를 이용하여 SOG를 코팅하였다 (Fig. 1(e)). SOG는 기존의 반도체 평탄화 공정에서 사용되는 절연물질로 코팅 공정은 2차에 걸쳐 수행하였는데, 1차는 2000 rpm에서 40초간 코팅 후 100°C 에서 5분간 건조하는 과정으로 SOG가 trench 내부로 스며들어 성장된 카본 나노 튜브와 기판과의 밀착성의 증대를 기대한 것이며, 보다 낮은 200 RPM에서 40초간 이루어지는 2차 코팅은 나노 튜브의 높이를 제어하는 MP공정을 위한 것이다. 2차 코팅 후의 24시간 자연건조가 끝나면, MP 공정을 통하여 나노 튜브의 높이를 균일하게 제어하였다 (Fig. 1(f)). 이렇게 균일한 높이로 정렬된 상태에서 더 많은 부분의 tip을 노출 시켜 전계 방출 특성을 더 높이기 위해 1% HF 용액에 1분간 담가 에칭 공정을 수행하였다 (Fig. 3(c), (d)). 전계 방출 특성은 10^{-7} torr의 진공하에서 수행하였고, 탄소나노튜브와 애노드 간의 간극은 $150\ \mu\text{m}$ 를 유지하도록 스페이서를 설치하였다. 소자에 가해진 전압에 대

한 전류밀도 및 시간에 대한 전류 밀도의 안정성, 그리고 전계 방출 이미지를 측정하였으며, 측정된 데이터를 기반으로 β 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소 나노 튜브의 합성

탄소 나노 튜브는 열 화학 기상 증착법(thermal chemical vapor deposition)을 이용하여 900°C 에서 합성을 하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 각각 $10\ \mu\text{m}^2$ 와 $5\ \mu\text{m}^2$ 의 면적과 $6\ \mu\text{m}$ 의 깊이를 갖는 trench 영역에서 합성된 탄소 나노 튜브의 성장 결과를 나타낸다. 실험방법에서 전술한 바와 같이 사진공정 (photolithography)을 통하여 trench 영역 내에 선택적으로 촉매금속을 증착 한 후, 탄소 나노 튜브를 합성하였다. 증착된 촉매금속의 두께는 50 nm로 스퍼터링 방법을 통하여 증착 하였다. 그림에서와 같이 탄소 나노 튜브는 고밀도의 수직 성장을 이룬 것을 관찰할 수 있으며, $\sim 20\ \mu\text{m}$ 의 길이와 $\sim 50\ \text{nm}$ 의 직경을 갖는다. 패턴 영역의 면적에 관계없이 고밀도 성장을 이루며, 합성된 탄소 나노 튜브는 $\sim 12\ \text{nm}$ 의 벽 두께를 갖는, 여러 겹의 탄소 벽을 갖는 다중벽 탄소 나노 튜브임이 고 배율 투과전자 현미경(high resolution transmission electron microscopy)을 통하여 관찰 되었다. Trench 영역 내에서 합성된 탄소 나노 튜브의 성장 기법은 기존의 발전된 반도체 공정을 이용한다는 측면과 증착면적의 증가에 구애를 받지 않는 장점을 갖는다. 또한 탄소 나노 튜브의 합

성이 수직 배향된 상태를 유지하며, 이후 공정에 대하여 합성된 튜브의 도포공정 없이 기판으로 제공 된다는 점에서 공정의 편의성을 찾을 수 있다.

그러나 이러한 성장 결과를 바탕으로 전계 방출 소자를 위한 공정을 수행하는 경우에 있어서 몇가지 문제점이 존재한다. 원천적으로 존재하는 탄소 나노튜브와 기판과의 낮은 밀착성으로 인하여 일련의 공정을 수행하기 어려우며, 따라서 탄소 나노튜브를 기반으로 하는 전계

방출 소자의 안정성에 문제를 가지고 있으며, 낮은 배율에서는 튜브의 길이가 균일한 것으로 보여지지만 고배율의 표면 형상은 개개의 튜브의 길이가 서로 다르기 때문에 전계 방출 밀도의 균일성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 균일한 튜브 길이의 제어는 결국 균일한 전계 방출 밀도와 밀접하게 관련되어, 국부적인 면적에서의 전계 방출이 이루어지는 현상을 막을 수 있다.

3.2 전계 방출 소자의 제작

Fig. 3(a)는 trench 구조에서 합성된 탄소 나노튜브에 밀착성 향상과 평탄화 공정을 위하여 SOG가 1차 코팅된 결과를 보여준다. 그림에서와 같이 코팅된 탄소 나노튜브는 하나의 블록을 형성하며, 2000 rpm의 속도로 spin coater를 사용하여 코팅한 후에도 탄소 나노튜브의 모양에 손상을 주지 않는 것을 관찰할 수 있다. 탄소 나노튜브 사이에 스며든 SOG는 기판과의 밀착성을 향상 시켜주며, 또한 기판으로 사용되는 Si 웨이퍼와의 전기적 절연물질로 작용한다. SOG의 1차 코팅 후에 평탄화 공정을 위한 2차 코팅공정은 200 rpm의 낮은 회전속도에서 이루어진다. 코팅된 SOG의 두께는 합성된 튜브의 길이를 포함하는 높이로 코팅되도록 하여, 이후 수행하는 평탄화 공정에서 튜브에 대한 물리적 손상을 최소화 시켰다. Fig. 3(b)는 2차 코팅 후 24시간 동안 자연건조 후에 측정된 사진으로 50 μm 이상의 높이를 갖는 SOG가 Si 기판 위에 도포된 형상을 보여주고 있다.

SOG가 코팅된 탄소 나노튜브는 물리적으로 강한 기판과의 밀착성을 나타내며, 이후 진행되는 평탄화 공정에서 튜브의 손상은 전혀 이루어 지지 않는다. 평탄화 공정은 MP 공정을 통하여 기판 높이 이상으로 성장된 튜브를 제거하는 것이다. 먼저 1 μm 직경의 다이아몬드 slurry와 polishing pad를 이용하여 물리적으로 표면을 연마한 뒤, 0.25 μm 직경의 다이아몬드 slurry와 poli-

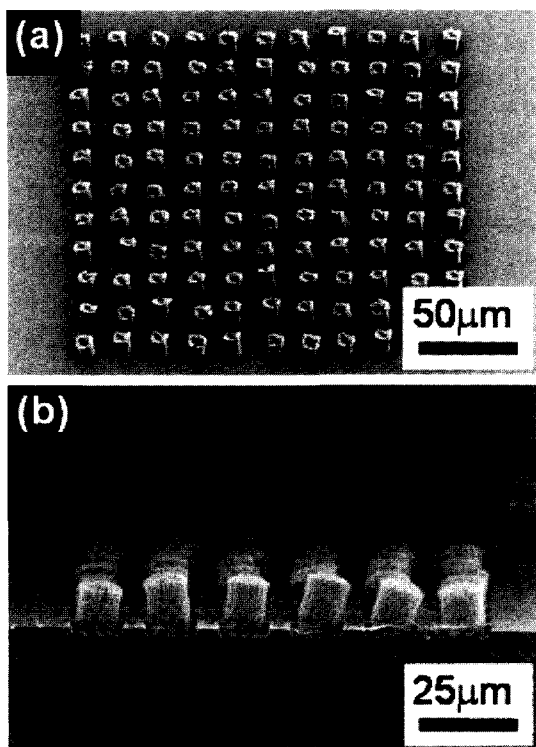


Fig. 2. The morphology of the CNTs selectively grown in trenches with an area of 10×10 μm². (a) horizontal view and (b) vertical view.

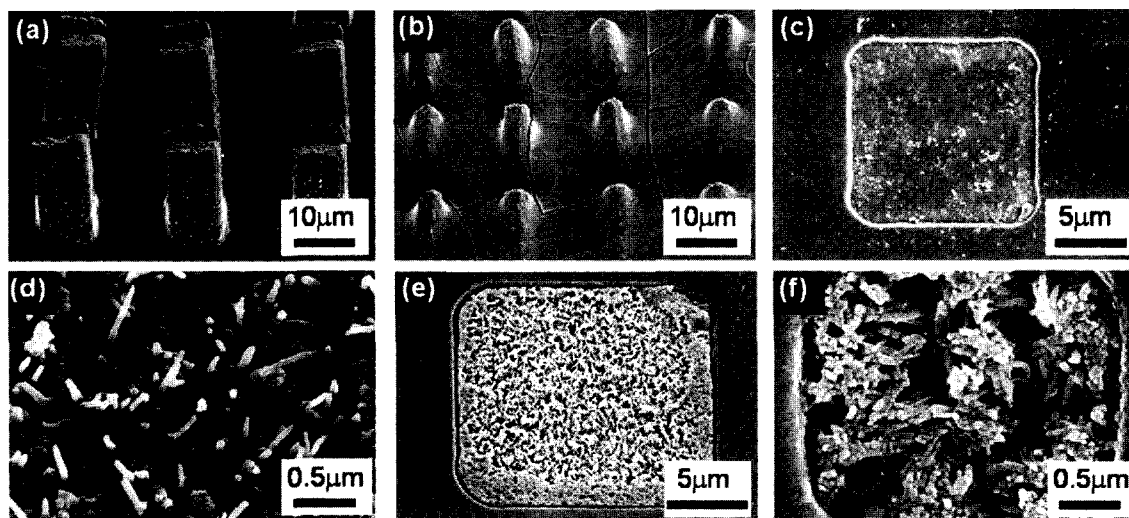


Fig. 3. The morphology of CNTs after SOG coated at the speed of (a) 2000 rpm and (b) 200 rpm. (c) Low and (d) high magnification images after MP process on the SOG coated CNTs. (e) and (f) shows the surface morphology for (d) after a dip etch in dilute HF solution for 1 and 5 min.

shing pad를 이용하여 미세한 표면 연마를 수행하였다. Fig. 3(c)와 3(d)는 연마된 후의 trench 표면과 그 내부에 존재하는 SOG가 코팅된 탄소 나노튜브의 표면을 보여주고 있다. 탄소 나노튜브의 tip 부분의 표면에서의 돌출은 코팅된 SOG의 강도에 비하여 탄소 나노튜브의 강도가 월등히 뛰어나기 때문에 미세 연마 공정에서 튜브의 돌출이 가능한 것으로 보여지며, 이러한 튜브의 돌출은 잘려진 튜브의 단면을 나타내기 때문에 open-tip의 형태를 나타내고 있다. 또, 평탄화 공정을 통하여 튜브의 균일한 길이가 이루어 지는 것을 주사전자 현미경을 통하여 관찰하였다. 평탄화 공정을 마친 후에 보다 많은 튜브의 표면으로의 돌출을 위하여 HF 용액(1%)에 표면 처리를 수행한 결과, Fig. 3(e)에서와 같이 상대적으로 많은 튜브의 표면 돌출이 이루어 졌다. 이러한 식각 과정은 튜브의 표면 돌출을 원활히 하는 동시에 공정 중에 발생하게 되는 표면에 흡착되는 불순물을 제거하는 역할을 한다. 그러나 5분 이상의 과도한 식각은 튜브의 손상을 초래하는 결과를 보이고 (Fig. 3(f)), 상대적으로 나노튜브의 밀도가 낮아지는 현상을 보인다.

3.3. 전계 방출 특성

2극관 구조로 제조된 카본 나노 튜브 소자의 전계 방출 특성 측정에서는 $150\ \mu\text{m}$ 두께의 마이크로 필름을 소자와 애노드간의 스페이서로, 애노드로는 ITO glass를 사용하였으며, 6×10^{-7} torr의 진공상태에서 측정을 수행하였다. Fig. 4(a)는 가해진 전계에 따라 측정된 전류 밀도의 그래프이다. 탄소 나노튜브를 이용한 전계 방출 소자의 전계 방출 특성 측정시 일반적으로 안정적인 전류

값을 얻기 위하여 반복적으로 전기장을 가한 후에 잔류하는 안정된 탄소 나노튜브로부터의 전류를 측정을 하는 반면,¹⁵⁾ 본 실험에서는 그래프를 통해 알 수 있듯이, 최초 3차례의 측정이 서로 일치할 정도로 재현성 및 방출 전류의 안정성을 보였으며, 약 $3\ \text{V}/\mu\text{m}$ 전기장에서 turn-on이 되었고, $4.5\ \text{V}/\mu\text{m}$ 에서 약 $40\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 다른 그룹들의 결과에 비하여 상당히 높은 전류 방출 밀도 특성을 안정적으로 얻을 수 있었다. 이러한 높은 전류 방출 밀도는 나노 튜브들이 고밀도로 수직 성장되어 전계 방출 소자 tip으로서의 효율이 높아졌기 때문으로 생각되며, 특히 탄소 나노튜브의 외부로 노출된 부분이 MP 공정으로 인해 open-tip의 상태로 유지되어 closed-tip보다 전계 방출이 용이하기 때문으로 판단된다. 전류방출이 시작되는 turn-on field의 경우 상대적으로 다소 높은 값을 나타내는데, 이러한 결과는 전체 나노튜브의 길이가 균일하여 전계 면적에서 동시에 전류 방출이 일어나기 때문으로 보여진다. 기존의 탄소나노튜브를 이용한 전계 방출소자의 특성에서는 가해주는 전계의 크기가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 안정성이 확보되지 않으며,¹⁶⁾ SOG가 코팅된 소자특성에 비하여 turn-on field가 낮게 형성되기는 하지만 ($1\sim 2\ \text{V}/\mu\text{m}$) 이는 불균일한 튜브 길이에 기인한 국부적 전계의 방출이 형성되는 때문으로 이해된다.

시간에 따른 전계 방출의 안정성을 측정하였다. Fig. 4(b)에서 애노드 전기장이 $6.7\ \text{V}/\mu\text{m}$ 에서 30분간 유지 시켜본 결과 전류 밀도가 상당히 안정적으로 유지되었다. 이것은 탄소 나노튜브의 SOG 코팅으로 인하여 물리적인 안정성이 확보되어 고전압에서 탄소 나노튜브의 이탈

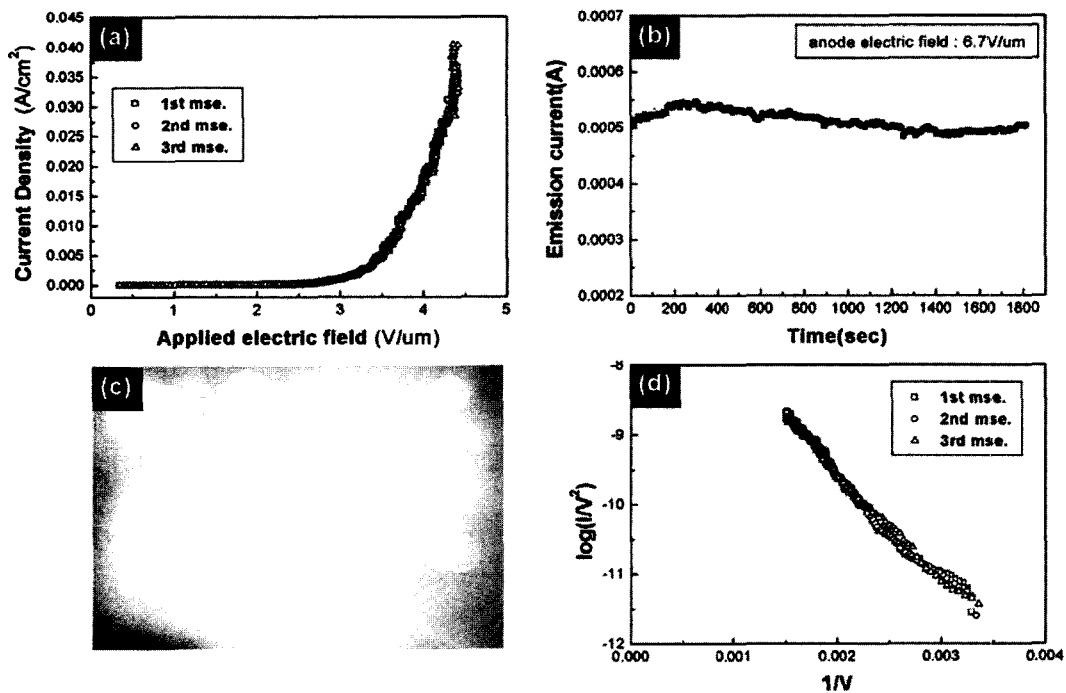


Fig. 4. Emission properties of the fabricated CNT emitter. (a) Current-voltage characteristic, (b) aging property, (c) the emission image, and (d) F-N plot.

을 막아주기 때문이다. 전계 방출 측정 이후의 카본 나노 튜브의 모습을 주사전자 현미경으로 측정한 결과, MP 공정으로 tip이 잘려져 열린 상태로 유지되어 있으며, 전계 방출 과정에서의 발생된 열에 의해 탄소 나노 튜브 주위의 SOG가 녹아 내린 듯한 형상을 관찰 할 수 있다. 높은 전압 하에서 장시간 노출된 이후지만 튜브의 상태가 상당히 양호해 보이며 전계 방출 소자로서의 실제 적용에도 충분히 가능할 것으로 보인다.

한쪽 면에 형광체가 입혀져 있는 ITO glass를 애노드에 위치한 후 10.7 V/ μm 의 전기장 하에서 전계 방출 모습을 촬영해 보았다. Fig. 4(c)에서와 같이 기판의 전체에서 대체적으로 균일하게 전계 방출이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 MP공정에서 SOG가 기판 전체에서 균일하게 제거되지 않아 나노 튜브가 SOG 위로 노출되지 않은 구역에서는 전계 방출이 일어나지 않는 문제점이 발견되었으며, 보다 정밀하고 균일한 MP공정의 개선이 요구되고 있다.

이상의 전류 밀도와 전기장과의 그래프를 바탕으로 Fowler-Nordheim 식을 이용하여 F-N plot을 도시하였다 (Fig. 4(d)). 전계 방출의 특성인 직선형태의 그래프를 확인 하였으며, 이 직선의 기울기에서 $1.83 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 의 매우 높은 β (field enhancement factor)값을 구할 수 있었다. 여기서 β 는 emitter tip의 높이와 반경, tip간의 거리, 그리고 tip의 곡률반경 등 소자의 구조적인 측면에서 영향을 받는 상수인데 본 실험에서 얻어진 매우 높은 수치의 β 값은 본 전계 방출 소자 구조 자체의 몇 가지 장점에서 기인하는 것으로 판단되어진다. 첫째, 열 화학 기상 증착법에 의해 카본 나노 튜브들이 기판에서 수직으로 성장되었다는 점이다. 나노 튜브들을 무질서하게 분산시키는 방법에 비하여 튜브들이 수직으로 배향되어 전계 방출 소자 tip으로써의 효율이 높아진 것으로 기대된다. 둘째, SOG coating 후 MP 공정으로 인하여 나노 튜브들의 높이가 균일해 졌다는 점이다. 높이가 무질서할 경우 그 길이에 따라 인가되는 전기장이 변하므로 전체적으로 불균일하게 전계 방출이 이루어지지만, MP 공정으로 인해 높이가 일정해짐으로써 모든 튜브들이 균일한 전기장을 받게 되고, 거의 동시에 전계 방출이 전 범위에서 일어나게 된다. 마지막으로 튜브의 tip부분이 MP공정으로 인하여 열려진 상태가 유지 되었다는 점이다. Open tip에서의 전계 방출 및 β 값이 closed-tip에서의 경우에서보다 훨씬 더 크다는 연구 결과는 이미 보고된바 있다.¹⁷⁾

4. 결 론

열 화학 기상 증착법을 이용한 카본 나노 튜브 전계 방출 소자를 제작 및 전계 방출 특성을 측정하며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 약 3 V/ μm 전기장에서 turn-on이 되었으며, 4.5 V/ μm

에서 약 40 mA/ cm^2 의 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다.

2) 6.7 V/ μm 에서 30분간 유지시켜본 결과 장시간 동안 전계 방출 특성이 안정적임을 확인할 수 있었다.

3) 전계 방출 모습 촬영을 통해 기판의 전체에서 대체적으로 균일하게 전계 방출이 일어나는 것을 확인했지만, 부분적으로 SOG가 남아 있어 MP공정의 개선이 요구됨을 알 수 있었다.

4) 가해진 전기장에 대한 전류밀도 그래프를 바탕으로 한 F-N plot을 통해 $1.83 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 의 매우 높은 field enhancement factor값을 구할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KRF (Grant 2001-0050E00042)와 2003년도 BK21의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte, Science, **270**, 1179 (1995).
2. S. Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).
3. D. S. Chung, S. H. Park and Y. W. Jin, IEEE., 179 (2001).
4. W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski and S. Jin, Appl. Phys. Lett., **75**, 873 (1999).
5. Y. W. Jin, J. E. Jung, Y. J. Park, J. H. Choi, D. S. Jung, H. W. Lee, S. H. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, T. Y. Ko, S. J. Lee, S. Y. Hwang, J. H. You, J. B. Yoo and C. Y. Park, J. Appl. Phys., **92**, 1065 (2002).
6. F. Ito, Y. Tomihari, Y. Okada, K. Konuma and A. Okamoto, IEEE., **22**, 426 (2001).
7. Y. Nakayama and S. Akita, Synthetic Metals, **117**, 207 (2001).
8. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung, Diamond and Related Materials, **9**, 1184 (1999).
9. W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, G. S. Park and J. M. Kim., Appl. Phys. Lett., **75**, 3129 (1999).
10. M. Yumura, S. Ohshima, K. Uchida, Y. Tasaka, Y. Kuriki, F. Ikazaki, Y. Saito and S. Uemura, Diamond and Related Materials, **8**, 785(1999).
11. Y. H. Lee, Y. T. Jang, D. H. Kim, J. H. Ahn and B. K. Ju, Adv. Mater., **7**, 479 (2001).
12. C. Bower, D. Shalom, W. Zhu, D. Lopez, G. Kochanski, P. Gammel and S. H. Jin, IEEE., **49**, 1478 (2002).
13. G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son and D. J. Kim, J. Appl. Phys., **91**, 3847 (2002).
14. K. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park and D. J. Kim, J. European Ceramics Society, **21**, 2095 (2001).
15. J. Bonard, H. Kind, T. Stockli and L. Nilsson, Solid-State Electronics, **45**, 893 (2001).
16. I. T. Han, H. J. Kim, Y. J. Park, N. S. Lee, J. E. Jang, J. W. Kim and J. M. Kim, Appl. Phys. Lett., **81**, 2070 (2002).
17. G. C. Kokkorakis, A. Modinos and J. P. Xanthakis, J. Appl. Phys., **91**, 4580 (2002).