

수소 이온 충돌을 이용한 후처리가 탄소 나노튜브의 구조적 물성 및 전계방출 특성에 미치는 영향

윤성준, 박창균, 박진석  
한양대학교 전자전자기체어체공학학과

The influence of post-treatment using hydrogen ion bombardment on microstructures and field-emission properties of carbon nanotubes

Sung-Jun Yun, Chang-Kyun Park, and Jin-Seok Park  
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) are grown on TiN-Coated silicon substrates at 700°C using an ICP-CVD method. Ni catalysts for CNT growth are formed using an RF magnetron sputtering system. Post-treatment using hydrogen ions has been performed in the ICP reactor by varying the treatment period. The characterization using various techniques, such as FESEM, HRTEM, and Raman spectroscopy, show that the physical dimension as well as the crystal quality of CNTs are changed by the post-treatment process. It is also seen that the hydrogen ion-bombardment may change the surface structure of CNTs, which may lead to produce better electron emission properties. The physical reason for all the measured data obtained are discussed to establish the relationship between the structural property and the electron emission characteristic of CNTs

Raman 분광법(Raman spectroscopy, Rm-system 2000, Renishaw)을 이용하여 탄소구조 및 결정성의 변화를 분석하였으며, 전계방출 특성을 분석하기 위하여 자체 제작한 전계방출 특성 분석장치[8]를 사용하여 성장된 CNT의 전류-전압 특성을 측정 후, Fowler-Nordheim식을 이용하여 도식화한 후, 향상된 전계방출 특성과 CNT의 구조적 물성과의 상관관계를 분석하였다. 전계방출 측정시 압력은  $2 \times 10^{-7}$  이하였고, 문턱전압(threshold field)의 감소와 높은 전계 인가시 발생하는 불안정한 전자방출을 최소화하기 위해 문턱전압 부근에서 5분간, 최대전압에서 1분간 burn-in 테스트를 수행 후, 전압증가 모드(voltage sweep mode)에서 측정하였고, 이때 음극(cathode)과 양극(anode)간의 거리는 200 $\mu$ m였다.

1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotubes, CNT)는 뛰어난 종횡비(aspect ratio)와 높은 전류밀도 및 화학적, 열적 안정성 등의 특성 때문에 전자방출 효율이 극대화 되며, 진공 패널내에서의 이온충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문에 차세대 디스플레이에 활용되는 전계방출 전자빔원 소재로서 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[1]. 그러나, CVD를 이용한 CNT 합성시 사용되는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 혹은 CH<sub>4</sub> 등의 가스로 인하여 CNT 표면과 흑연판 내에 비정질 탄소(amorphous carbon)와 흑연입자(graphitic particle) 등을 다량 함유하게 된다[2]. 이러한 성분들은 CNT의 전계방출 소자 응용시 특성을 저하시키기 때문에 이를 제거하기 위하여 성장된 CNT에 화학처리(chemical process) [3], 전자조사(electron irradiation)[4], 레이저 조사(laser exposure)[5], 이온충돌(ion bombardment)[6] 등의 방법이 사용되고 있다. 그러나, 현재까지 이온충돌 처리 방법을 포함한 상기한 여러 방법들에 의해 CNT의 구조 변화 및 전계방출 특성에 실질적으로 어떠한 변화가 있는가에 대한 명확한 규명이 미흡하다.

2.2 결과 및 고찰

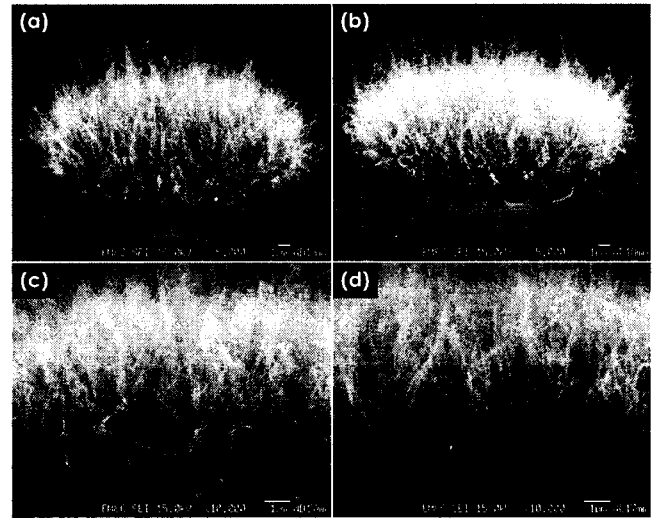
그림1은 본 연구에서 성장된 CNT에 수소 이온충돌을 이용한 후처리 전후의 FESEM 사진이다. 그림1에 나타난 바와 같이 성장된 CNT의 평균 길이와 직경은 각각 약 4 $\mu$ m~5 $\mu$ m, 40nm~50nm 정도로 형성되었고, CNT 다발들의 밀도가 높고, 기판과 수직방향으로 잘 정렬된 형태를 가졌다.

따라서, 본 연구에서는 성장된 CNT에 수소 이온 충돌을 통하여 후처리 공정을 수행한 후, FESEM과 HRTEM 및 Raman 분광법을 이용하여 미세 구조적 물성과 전계방출 특성의 변화를 관찰하였고, 이온 충돌 효과를 통하여 변화된 구조적 물성이 전계방출 특성에 미치는 상관관계를 규명하였다.

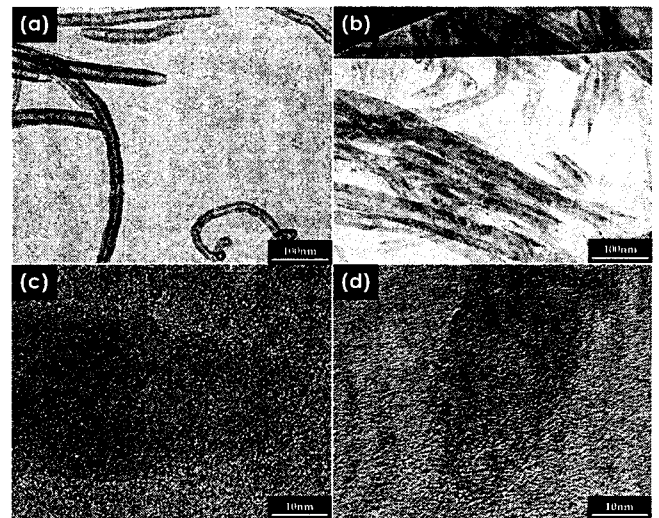
2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서는 CNT를 합성하기 위해 먼저 500 $\mu$ m의 두께와 1~30 $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 습식 세정된 P-type Si(100)기판 위에 음영 처리된 마스크와 RF 마그네트론(magnetron) 스퍼터(sputter)를 이용하여 100nm의 두께와 90 $\mu\Omega$ cm의 비저항을 갖는 TiN을 증착했다. TiN 증착시 공정압력은 5mTorr였으며, RF전력과 기판온도는 각 250W 와 300°C 였다. 또한 TiN 박막 증착시 비저항을 감소시키기 위해 기판에 DC바이어스(전력: 3W)를 인가하였다. TiN 박막의 역할은 Si 기판과 Ni 촉매금속 박막사이의 계면에 접착력을 향상시키고, 전계방출 측정시 음극(cathode) 전극으로 사용하기 위함이다[7]. 또한 전계차단효과(field-screening effect)를 최소화하기 위해 사진공정을 이용하여 20 $\mu$ m직경과 40 $\mu$ m 간격을 갖는 144 $\times$ 144디스크 어레이를 제작 후, RF 마그네트론 스퍼터를 이용, Ni를 증착, lift-off 공정을 통해 CNT 합성을 위한 촉매 증착 공정을 수행했다. Ni 박막을 증착하기 위해 5mTorr의 압력과 상온에서 RF전력 40W를 인가하여 10분간 증착했다. CNT를 성장시키기 전, NH<sub>3</sub> 플라즈마를 이용하여 Ni 촉매금속 박막 표면을 5분간 식각 처리했다. 이 공정은 CNT 합성 초기단계에서 Ni 촉매금속 표면에 비정질(amorphous)탄소가 생성되어 덮는 현상을 방지함으로써 CNT성장에 필요한 고밀도의 핵생성(nucleation)을 촉진 시켜주는 역할을 한다. 준비된 시편을 ICP-CVD 방법을 이용하여 400mTorr(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=5:8), 700°C에서 RF전력 200W를 인가하여 30분 동안 CNT를 합성하였다. 합성된 CNT에 수소이온 후처리실험을 수행하기위해 50mTorr의 기압과 상온에서 200W의 전력을 인가하여 1분간 처리 하였다.

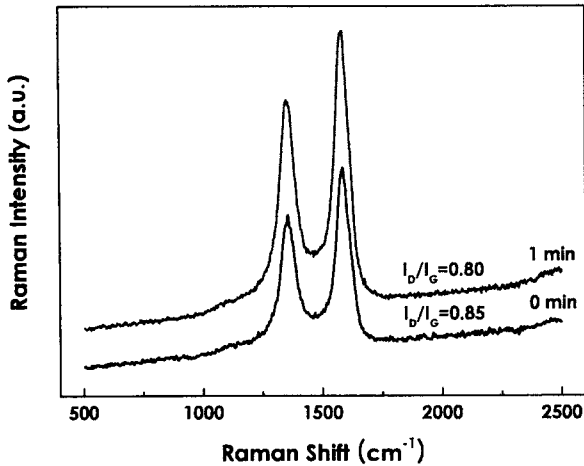


<그림 1> 합성된 CNT의 후처리 전(a, c)과 후(b, d)의 FESEM 사진



<그림 2> 합성된 CNT의 후처리 전(a, c)과 후(b, d)의 HRTEM 사진

후처리된 CNT의 표면영상은 주사전자현미경(FESEM, JSM-6330F, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 마이크로 구조의 변화를 규명하기 위해 고해상도 투과전자현미경(HRTEM, JEM-2100, JEOL)을 사용하였다. 또한



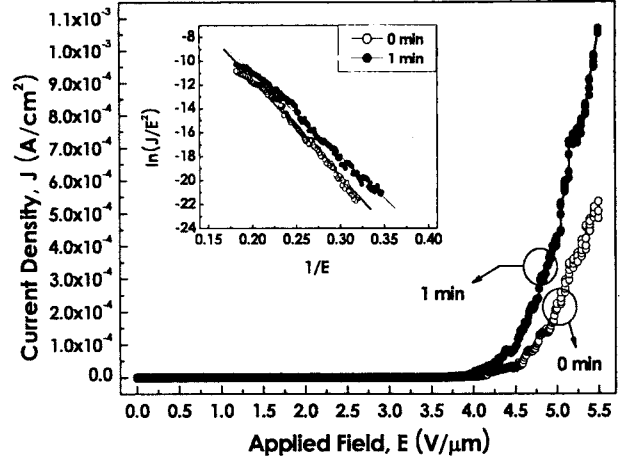
〈그림 3〉 합성된 CNT의 후처리 전, 후의  $I_D/I_G$  강도비 변화

이는 일반적으로 CVD 공정을 통하여 합성된 CNT의 경우 직경 및 밀도는 전처리 혹은 합성시 촉매입자의 크기에 의해 크게 좌우되며, 입자가 클 경우 CNT의 직경은 증가하고, 성장길이는 감소하며 밀도는 저하된다. 특히 Ni 촉매로 CNT 합성시 TiN 완충박막과 Ni 촉매금속 박막의 열팽창계수 (thermal expansion coefficient)가 크고, 고열에 응집(agglutination)현상이 뚜렷하여, 수~수십nm 크기를 갖는 입자로 조각난 후, 그 입자를 통하여 CNT가 성장되는데 [9], 본 연구에서도 그림1의 (a)와 (b)에 나타낸바와 같이 동일한 실험결과를 얻을 수 있었고, 특히 그림1의 (c)와 (d)의 FESEM 결과를 통하여 기판 바이어를 통하여 플라즈마 전위분포를 조절하여 기판과 수직 정렬된 CNT 전계방출 어레이를 구성할 수 있었다. 그러나 그림1의 (a)~(d)에 나타낸바와 같이 성장된 CNT의 후처리 전, 후의 길이 및 직경 등의 거시적인 구조적 변화는 크게 나타나지 않는다.

그림2의 (a)와 (b)는 각 as-grown CNT와 수소이온 충돌을 1분간 수행한 CNT의 HRTEM 사진이고, 팁 끝의 확대사진을 각 그림2의 (c)와 (d)에 정리하였다. 합성된 CNT 모두 팁 끝에 촉매입자가 포함되어 있지 않았고, 다중벽(multiwall) CNT임을 확인 할 수 있으며, CNT의 내부는 대나무(bamboo)구조를 가졌다. 후처리에 의한 미세 구조의 변화는 크게 없었으나 그림2의 (c)와 (d)를 비교해 볼 때, 1분간 수소이온 충돌 처리를 수행한 CNT의 팁 끝이 as-grown된 CNT의 팁 끝보다 좀 더 날카로워진 것을 알 수 있다. 이는 수소 이온 충돌에 의한 식각현상 때문으로 사료된다.

그림3은 Raman 분광법을 이용하여 분석된 후처리 전, 후의 스펙트럼을 정리했다. 일반적으로 CNT의 Raman 피크(peak)는 주요하게  $1580\text{cm}^{-1}$ 의 부근에서 전형적으로 결정화된 흑연 피크, 즉 CNT에 해당하는 피크(G-peak)와  $1350\text{cm}^{-1}$ 의 부근에서 비정질 탄소등의 탄소질 불순물 형태를 나타내는 피크(D-peak)가 나타난다. 일반적으로 D피크 강도(intensity)가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 증가하고, 탄소결정 크기 감소한다. 또한 이 두 피크의 강도비(intensity ratio,  $I_D/I_G$ )를 이용하여 CNT의 결정성을 평가하는데 강도비가 작으면 작을 수록 CNT의 결정성은 향상된다 [10]. 또한 분석된 Raman 스펙트럼을 PeakFit v. 4.11을 이용하여 2개의 피크로 분해(deconvolution)후,  $I_D/I_G$  강도비를 산출하여 그림3에 나타내었다. 그림3에 나타낸바와 같이 as-grown된 CNT를 수소이온 1분간 충돌 후,  $I_D/I_G$ 의 강도비가 0.85에서 0.80으로 감소하였다. 이는 수소이온 후처리를 통하여 비정질 탄소등의 탄소질 불순물을 식각하여 CNT 표면의 결정성이 보다 향상되어 나타난 결과로 사료된다.

그림4는 수소이온을 이용한 CNT의 후처리 전, 후에 따른 전계방출특성을 나타낸 것이고, 각 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프( $\ln(J/E^2)$  vs.  $1/E$ )를 그림4에 삽입 하였다. 그림4에 정리한 바와 같이 2개의 F-N plot은 직선으로 나타났는데, 이는 CNT의 전자방출이 터널링(tunneling)에 의한 것임을 증명하며, CNT의 일함수를 흑연(4.6eV)과 같다고 가정 한 후, F-N 그래프로부터 전계방출향상인자(field enhancement factor,  $\beta$ )를 계산하였다. 또한 전자방출에 필요한 임계전계(threshold field,  $E_{th}$ , V/ $\mu\text{m}$ )값은 방출 전류밀도가  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 도달했을때의 전계값으로 산정했고, 최대 전류밀도(maximum current density,  $J_{max}$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )는 시편에  $5.5\text{V}/\mu\text{m}$ 가 인가 됐을 때 양극에 흐르는 전류로 정의했다. 후처리를 1분간 한 시편의 경우, 처리하지 않은 시편과 비교하면  $E_{th}$ 는  $3.7\text{V}/\mu\text{m}$ 에서  $3.67\text{V}/\mu\text{m}$ 로 낮아졌고, 최대 전류밀도는  $0.533\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서  $1.050\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 2배 정도 향상되었다. 또한  $\beta$ 도  $34.5 \times 10^5$ 에서  $39.5 \times 10^5$ 로 향상되었다. 상기한 전계방출특성 분석 결과와 같이 후처리 후 전계방출 특성이 향상된 이유는 그림2의 HRTEM 분석 결과와 같이 수소이온 충돌을 통하여 팁 끝의 식각효과로 날카로워져 전계방출향상인자가 증가하였고, 그림3의 Raman 분석결과와 같이 CNT 표면을 덮고 있는 불순물들의 식각효과로 인하여 탄소결정성이 향상되었기 때문으로 사료된다.



〈그림 4〉 합성된 CNT의 후처리 전, 후의 전류전압 특성 (F-N 그래프 삽입)

### 3. 결 론

본 연구에서는 ICP-CVD법으로 성장된 CNT에 수소이온을 충돌시켜 CNT의 구조적 물성 및 화학적인 변화에 따른 전계방출 특성을 평가하였다. HRTEM분석을 통하여 수소이온의 식각효과로 인하여 CNT의 팁 끝이 날카로워지는 것을 확인하였고, Raman 분광법을 통하여 분석한 결과 비정질 탄소상을 식각하여 결정성을 향상시키는 것을 확인하였다. 또한 이로 인하여 전계방출 특성에서도 임계전계 값이 낮아지고, 최대 전류밀도와 전계방출 인자 값이 향상됨을 알 수 있었다. 추후로 플라즈마 식각 및 CNT의 산화를 방지하기 위한 산화막 코팅 등의 후처리 공정의 조건을 보다 개선하여 더욱 향상된 전계방출 특성을 얻을 수 있는 연구를 진행할 계획이다.

본 연구는 제2단계 두뇌한국(BK) 21 핵심사업의 지원에 의해 이루어졌음.

### [참 고 문 헌]

- [1] S. H. Jeong, H. Y. Hwang, K. H. Lee, "Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter", Appl. Phys. Lett., 78, 2052-2054, 2001
- [2] S. J. Chung, S. H. Lim, C. H. Lee, J. Jang, "Novel plasma chemical vapor deposition method of carbon nanotubes at low temperature for field emission display application", Diamond Relat. Mater., 10, 248-253, 2001
- [3] Hou PX, Bai S, Yang QH, Lin C, Cheng HM, "Multi-step purification of carbon nanotubes", Carbon, 40, 81-85, 2002
- [4] Saito T, Matsushige K, Tanake K, "Chemical treatment and modification of multiwalled carbon nanotubes", Physica B, 323, 280-283, 2002
- [5] J. S. Kim, K. S. Ahn, C. O. Kim, J. P. Hong, "Ultraviolet laser treatment of multiwall carbon nanotubes grown at lowrate", Appl. Phys. Lett., 82, 1607-1609, 2003
- [6] C. Y. Zhi, X. D. Bai, E. G. Wang, "Enhanced field emission from carbon nanotubes by hydrogen plasma treatment", Appl. Phys. Lett., 81, 9, 8, 2002.
- [7] S. C. Lim, Y. C. Choi, H. J. Jeong, Y. M. Shin, K. H. An, D. J. Bae, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. M. Kim, "Effect of gas exposure on field emission properties of carbon nanotube arrays", Adv. Mater., 13, 1563-1567, 2001
- [8] S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, C. K. Park, J. S. Park, "Electron-emission from nano- and micro-crystalline diamond films: the effects of nitrogen and oxygen additives", Thin Solid Films, 447-448, 212-216, 2004
- [9] C. K. Park, J. P. Kim, Y. D. Kim, H. S. Uhm, J. S. Park, "Effect of substrate-biasing on structural and field-emissive properties of carbon nanotubes synthesized by ICP-CVD method", Thin Solid Films, 469-470, 142-148, 2004
- [10] S. J. Chung, S. H. Lim, C. H. Lee, J. Jang, "Novel plasma chemical vapor deposition method of carbon nanotubes at low temperature for field emission display application", Diamond Relat. Mater., 10, 248-253, 2001