

열 및 불산 처리를 통한 탄소나노튜브의 전자 방출 특성의 향상 연구

김기서² · 유제황¹ · 이창석¹ · 임한열¹ · 안정선² · 장 진¹ · 박규창^{1*}

¹경희대학교 정보디스플레이학과 및 차세대 디스플레이연구센터, 서울, 130-701

²경희대학교 물리학과 및 차세대 디스플레이연구센터, 서울, 130-701

(2007년 12월 12일 받음)

본 연구에서는 열 및 불산을 이용한 후처리 공정이 레지스트층을 이용하여 제작된 탄소나노튜브의 전자 방출 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 전자 방출 전류는 초기에 8V/ μm 의 전계에서 4.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류에서 열 및 불산 처리 시 각각 7.5 mA/cm^2 및 79 mA/cm^2 로 향상되었다. 하지만 열 및 불산 처리를 동시에 실시한 경우 전류 밀도는 426 mA/cm^2 및 656 mA/cm^2 로 향상된 전자 방출 특성을 얻을 수 있었다. 전자 방출 특성은 처리 순서에 따라 증가하는 양이 다르게 나타났으며, 가장 우수한 전자 방출 특성은 열 처리를 먼저 시행 후, 불산 처리를 하는 공정에서 나타났다. 이는 열 처리에 의한 탄소나노튜브의 결정성의 증가와 이후 불산 처리에 의한 불소 결합의 증가에 기인함을 알 수 있었다. 강한 불소 결합은 탄소나노튜브 에미터의 전자 방출 특성의 향상에 크게 기여를 하였다.

주제어: 탄소나노튜브, 열 처리, 불산 처리, RAP, 전자 방출

I. 서 론

탄소나노튜브는 1991년에 NEC 의 Sumio Iijima 박사가 아크방전(arc-discharge)기법을 이용하여 생성된 그을림 물질로 처음 발견된 이후 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인하여 나노 전자 산업분야로 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그 중에서도 높은 종횡 비(aspect ratio)와 낮은 전계에서 높은 전자 방출 특성을 보이는 점을 이용, 전계 방출 디스플레이 (field emission display, FED) 및 전자 방출 소자 (field emission device)로의 응용이 활발히 연구되고 있다[2]. 이러한 전자 방출 소자로서의 응용 가능성은 탄소나노튜브의 전자 방출 특성에 따라 크게 의존한다. 전자 방출 특성은 성장 방식에 따른 결정성과 형성된 탄소나노튜브의 후처리 방법에 따라 큰 차이가 있다. 응용 소자 적용에 있어서 탄소나노튜브의 전자 방출 특성을 간단하게 조절 할 수 있는 방법은 매우 중요하다.

본 논문에서는 열 및 불산(HF)을 이용한 후처리 공정에 따라 탄소나노튜브의 전자 방출 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 탄소나노튜브의 전자 방출 특성은 열 처리와 불산 처리를 통하여 향상 되었으며, 특히 열 처리 공

정 시행 후, 불산을 처리한 경우가 가장 높은 전자 방출 특성을 보였다. 탄소나노튜브는 열 처리를 통하여 결정성의 향상과 불산 처리에 따른 탄소-불소 (C-F) 결합의 증가를 보였으며, 이러한 구조적 변화가 전자 방출 특성의 향상에 기여하였다.

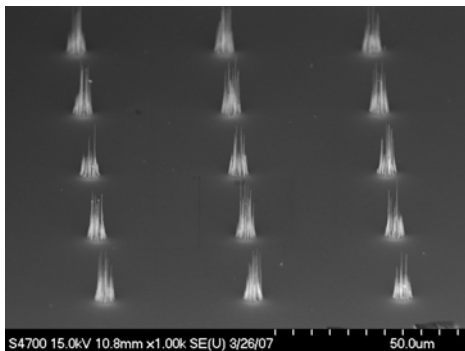
II. 실험방법

탄소나노튜브는 레지스트층을 이용한 패터닝 (RAP; resist assisted patterning) 공정으로 제작된 기판을 삼중 전극 플라즈마 화학기상 증착법 (triode plasma enhanced chemical vapor deposition, triode PECVD) 을 이용하여 성장하였다[3]. 탄소나노튜브는 성장온도 580°C 와 2.0 Torr의 진공 하에서 C₂H₂ 와 NH₃ 의 가스를 40:60 의 비율로 성장하였다. 전자 방출 특성 연구를 위하여 제작된 탄소나노튜브 에미터는 선택적으로 5 μm 의 원형 패터닝에 형성 하였으며, 40 μm 의 주기로 배열하였다. 성장된 모양은 그림 1 (b) 를 통하여 볼 수 있다. 전류-전압 특성은 탄소나노튜브 에미터를 500 × 500 mm^2 의 면적에 성장하여 측정 하였다.

* [전자우편] kyupark@khu.ac.kr



(a)



(b)

Figure 1. SEM images of the grown CNT on various patterns (a), and dot CNT-emitter pattern (b)

열 처리 실험에서는 성장된 탄소나노튜브에 10°C/min의 비율로 가열하여 온도를 증가시켰으며, 시료는 각각 700°C와 1000°C의 온도에서 30분간 유지하였다. 열 처리시 불순물의 침투를 막기 위하여 아르곤(Ar) 가스를 50 sccm 주입하였으며 압력은 0.3 Torr를 유지하였다.

불산 처리 실험에서는 열 처리 실험과 동일한 구조의 탄소나노튜브를 49%의 HF 용액에 20초 동안 담근 후 꺼내어 바로 건조 하였다[4]. 전자 방출 특성은 고진공($< 1 \times 10^{-6}$ Torr) 내에서 다이오드 타입으로 측정하였으며, 이 때 음극과 양극의 간격은 150 μ m를 유지하였다. 구조적 특성은 전자주사현미경(scanning electron microscope), 라만(Raman) 분광 분석을 통하여 연구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)은 레지스트 층을 이용한 패터닝 공정을 (RAP process) 이용하여 선택 성장 한 탄소나노튜브의 전자주사현미경 사진이다. 레지스트 층을 이용한 패터닝 공정은 참

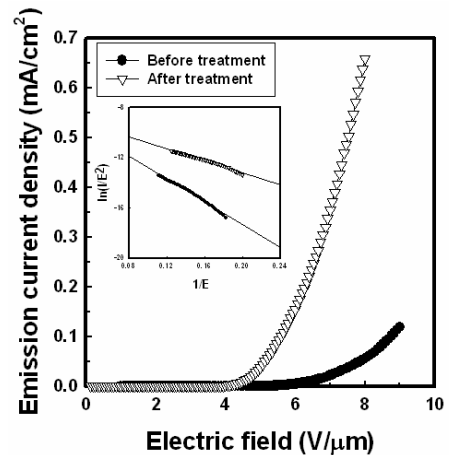


Figure 2. Electron emission properties after 700 oC thermal treatment

고논문[3]에 자세하게 설명이 되어 있으며, 사전에 정의된 선택적인 영역에서 탄소나노튜브가 성장되었다. 또한 각각의 탄소나노튜브는 수직으로 정렬된 특성을 볼 수 있다.

그림 2는 700°C 열 처리 전·후에 따른 전자 방출 특성 및 Fowler-Nordheim 그래프이다. 전자 방출 전류 밀도는 700°C 열 처리 후에 8V/ μ m의 전계에서 0.66mA/cm²로 열 처리 전에 비하여 증가하였으나 높은 전류 소자에 응용을 위해서는 보다 향상이 필요하다.

전자 방출 전류는 그림 2의 내부에 삽입된 Fowler-Nordheim 그래프를 통하여 터널링에 의한 전류임을 알 수 있다.

그림 3은 1000°C로 30분 동안 열 처리 전 전자 방출 특성이다. 그래프에서 보는 것과 같이 전자 방출 전류의 향상된 증가를 볼 수 있다. 방출전류는 9V/ μ m의 전계에서 초기에 11 μ A/cm²의 전류밀도를 보였으나 열 처리 후 20.4mA/cm²로 매우 큰 증가를 나타내었다. 열 처리 온도는 탄소나노튜브의 구조적 특성에 크게 영향을 미치지므로 라만 분광 분석을 시행하였다.

그림 4는 1000°C로 30분 동안 열 처리 전·후 라만 분광(Raman spectroscopy) 측정 결과이다. 열 처리 하기 전, 시료의 경우 무질서(disorder) 영역이 1364cm⁻¹에서 나타나고 있으나, 열 처리 후에는 그라파이트 피크(G-peak)

Table 1. Summary of Raman Peaks

	Before	After
D peak (cm ⁻¹)	1364.1	1364.1
G peak (cm ⁻¹)	1576	1591
I _D / I _G	1.125	1.074

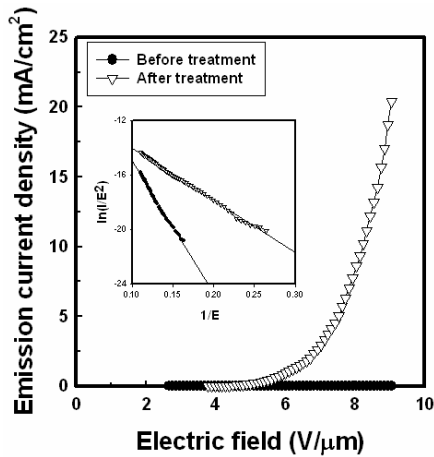


Figure 3. Electron emission properties after 1000 oC thermal treatment.

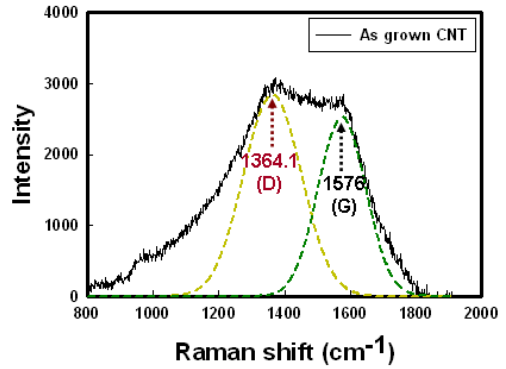
의 증가가 나타났다. 또한 그래파이트 피크 위치가 1576cm^{-1} 에서 1591cm^{-1} 로 약간 오른쪽으로 변화 한 것을 볼 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 결정성의 변화를 뜻하며, 그래파이트 피크에 대한 무질서 피크가 (I_D/I_G) 감소하는 것으로 보아 결함(Defect)이 감소하였거나 그래파이트(graphite)의 결정성이 좋아진 것을 알 수 있다. 이러한 결정성의 향상이 전자 방출 특성의 향상을 가져온 것으로 사료된다.

지금까지는 열 처리를 통하여 전자 방출 특성의 변화를 연구 하였으나, 참고문헌 4에 보고 한 바와 같이 불산 처리를 하였을 경우에도 향상된 전자 방출 특성을 보였다. 보다 향상된 전자 방출 특성을 얻기 위하여 두 방법을 겸용하여 처리하는 실험을 진행하였다. 즉 1000°C 열 처리 후, 20초의 불산 처리를 번갈아 가며 시행하였다. 이를 통하여 불산 처리된 탄소나노튜브의 열 안정도와 열 처리에 따른 구조적 변화가 일어난 탄소나노튜브의 불산 처리 효과를 연구하여 전자 방출 특성 향상과의 상관 관계를 규명하였다.

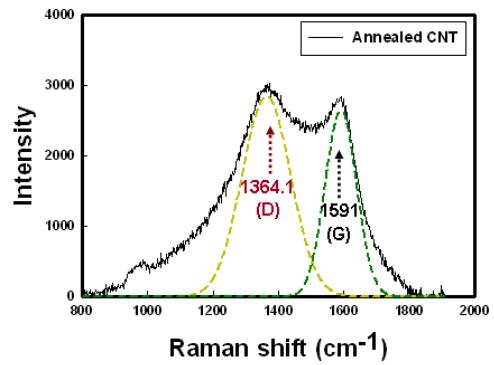
그림 5 (a) 는 불산 처리 후, 1000°C 열 처리를 한 샘플의 전자 방출 특성이다. 전자 방출 특성은 $8\text{V}/\mu\text{m}$ 전계에서 초기 상태의 $4.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 $426\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 크게 증가 한 것을 볼 수 있다.

그림 5 (b) 은 1000°C 열 처리 후 불산 처리를 한 샘플의 경우 동일한 전계 하에서 $656\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 전자 방출 전류가 크게 증가 하였다. 2회 연속 처리를 한 시료의 경우 열 및 불산 처리를 개별적으로 한 시료에 비하여 10배 이상 향상된 전자 방출 특성을 보였다.

그림 6 은 2회 연속 처리시 1000°C 열 처리와 불산 처리의 순서에 따른 전자 방출 특성의 결과를 비교하여 나타낸



(a)

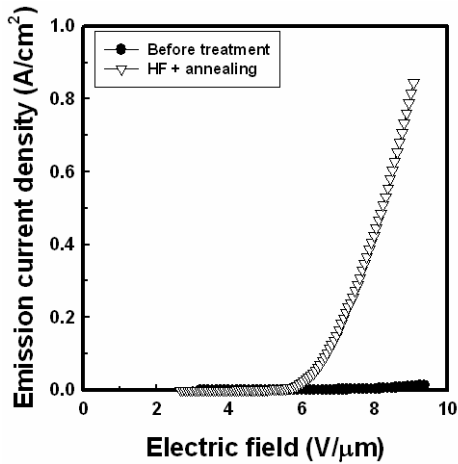


(b)

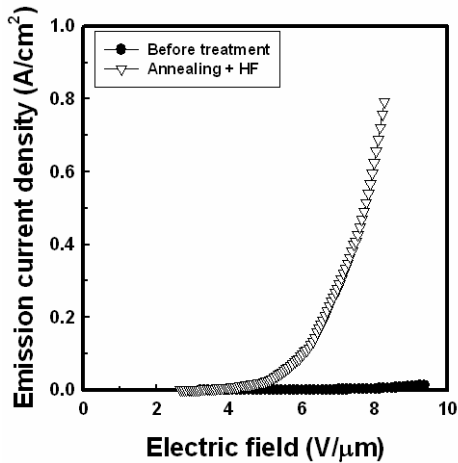
Figure 4. Raman spectra with 1000 oC treatment (a) before, (b) after treatment.

것이다. 그래프에서 볼 수 있는 것과 같이 열 처리를 먼저 하고 나서 불산 처리하는 것이 최대의 전자 방출 특성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 탄소나노튜브-에미터를 성장 후, 후 처리를 통하여 전자 방출 특성의 향상을 볼 수 있었다. 또한 열 처리와 불산 처리를 연속하여 처리함으로써 인하여 $656\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 이르는 높은 전류를 얻을 수 있었다. 이는 열 처리 이후에 불산 처리를 한번 더 실시하면 전자 방출 특성이 향상되고, 불산 처리 후, 열 처리 시에도 동일한 향상 효과를 볼 수 있다. 레지스트층을 이용한 패터닝 공정으로 성장된 탄소나노튜브의 경우, 불산 처리 후 탄소와 불소의 결합이 증가하였으며 이는 전자 방출 특성의 향상을 가져왔다[4]. 결과적으로 열 처리 이후에 불산 처리를 실시하는 경우가 보다 향상된 전자 방출 특성을 보이는 것으로 보아 결정 구조가 높은 시료의 경우 불산 처리가 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 또한 열 처리를 나중에 실시한 시료에서도 향상된 전자 방출을 보이는 것으로 보아, 탄소 네트워크와 결합한 불소는 1000°C 열 처리에도 안정된 상태로 있음을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 5. Electron emission properties with two time post-treatments 1st 1000 °C (a) and 2nd HF treatment (b).

이상의 결과로부터 탄소나노튜브-에미터를 성장 후, 후처리를 통하여 전자 방출 특성의 향상을 볼 수 있었다. 또한 열 처리와 불산 처리를 연속하여 처리 함으로 인하여 656mA/cm²에 이르는 높은 전류를 얻을 수 있었다. 이는 열 처리 이후에 불산 처리를 한번 더 실시하면 전자 방출 특성이 향상되고, 불산 처리 후, 열 처리 시에도 동일한 향상 효과를 볼 수 있다. 레지스트층을 이용한 패터닝 공정으로 성장된 탄소나노튜브의 경우, 불산 처리 후 탄소와 불소의 결합이 증가하였으며 이는 전자 방출 특성의 향상을 가져왔다[4]. 결과적으로 열 처리 이후에 불산 처리를 실시하는 경우가 보다 향상된 전자 방출 특성을 보이는 것으로 보아 결정 구조가 높은 시료의 경우 불산 처리가 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 또한 열처리를 나중에 실시한 시료에

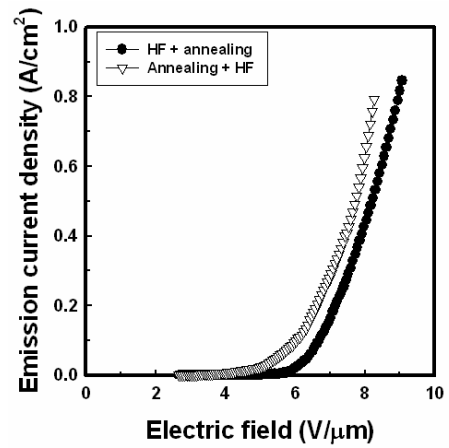


Figure 6. Comparison of electron emission properties with treatment sequence.

서도 향상된 전자 방출을 보이는 것으로 보아, 탄소 네트워크와 결합한 불소는 1000°C 열 처리에도 안정된 상태로 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

레지스트 층을 이용한 패터닝 공정을 이용하여 선택적으로 성장된 탄소나노튜브에 고온의 열 처리 공정을 진행하여 향상된 전자 방출 특성을 보였다. 또한 고온 열 처리 후 다시 불산에 에미터를 담그는 연속 처리 공정을 적용하여 보다 향상된 전자 방출 특성을 얻었다. 가장 높은 전자 방출 특성은 1000°C 열 처리 후 20초간 불산에 담그는 공정이었다. 이렇게 두 번의 후처리를 한 시료의 경우 처리 전 8.0V/μm 전계에서 4.2μA/cm²의 방출 전류를 보였으나 열 처리 후, 불산 처리를 의 경우에는 656mA/cm²로 방출 전류가 크게 증가하는 것을 보였다. 이는 열 처리에 의한 결정성의 증가와 불산 처리에 의한 탄소-불소 결합의 증가에 기인하는 것이다[4-5]. 본 연구를 통하여 개발된 후처리 방법은 매우 간단하여 향후 탄소나노튜브의 전자 방출 특성을 향상시키는 주요 기술이 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 (과제번호: CR070054)의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참고문헌

- [1] S. Iijima, Nature **354**, 56-58 (1991).
- [2] Y. Saito, K. Hamaguch, R. Misushuma, S. Unemura, T. Ngasako, J. Yotam, and T. Shimojo, Appl. Surf. Sci. **146**, 305-311 (1999).
- [3] K. C. Park, J.H. Ryu, K.S. Kim, Y.Y. Yu, and J. Jang, J. Vac. Sci. Technol. **1261**, B25 (2007).
- [4] K. S. Kim, J. H. Ryu, C. S. Lee, J. Jang, and K. C. Park, J. Mater. Sci., online published DOI : 10.1007 / s10854-007-9463-6 (2007).
- [5] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, Nature **388**, 255-257 (1997).

Study on enhanced electron emission current of carbon nanotube by thermal and HF treatments

K. S. Kim², J. H. Ryu¹, C. S. Lee¹, H. E. Lim¹, J. S. Ahn², J. Jang¹, K. C. Park^{1*}

¹*Department of Information Display and Advanced Display Research Center,
Kyung Hee University, Seoul 130-701*

²*Department of Physics and Advanced Display Research Center,
Kyung Hee University, Seoul 130-701*

(Received December 12 2007)

We studied the effect of thermal annealing and hydrofluoric (HF) acid treatment on the field emission properties of carbon nanotube field emitter arrays (CNT-FEAs) grown with the resist-assisted patterning (RAP) process. After thermal and HF treatment, it was observed that the electron emission properties were remarkably improved. The enhanced electron emission was also found to depend strongly on the sequence of the treatments; the electron emission current density is 656 mA/cm^2 with the process of thermal treatment prior to HF treatment while the current density is reduced by 426 mA/cm^2 with the reversal processes. This is due to the increased crystalline structure by thermal annealing and then strong fluorine bond was formed by HF treatment.

Keywords : carbon nanotube, thermal treatment, hydro fluoric acid treatment, resist-assisted patterning, electron emission

* [E-mail] kyupark@khu.ac.kr