

산화아연막이 증착된 탄소 나노튜브의 전계방출 특성

김종필*, 노영록*, 이상렬**, 박진석*
한양대학교*, 한국과학기술연구원**

Field-emission properties of carbon nanotubes coated by zinc oxide films

Jong-Pil Kim*, Young-Rok Noh*, Sang-Yeol Lee**, Jin-Seok Park*
Hanyang University*, Korea Institute of Science and Technology**

Abstract - In this research, gallium-incorporated zinc oxide (ZnO:Ga) thin films have been used as a coating material for enhancing the field-emission property of CNT-emitters. Multi-walled CNTs were directly grown on conical-type (250 μm in diameter) metal-tip substrates at 700 °C by inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD). The pulsed laser deposition (PLD) technique was used to produce 5wt% gallium-doped ZnO (5GZO) films with very low stress. The structural properties of ZnO and 5GZO coated CNTs were characterized by Raman spectroscopy. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were also used to monitor the variation in the morphology and microstructure of CNTs before and after 5GZO-coating. The measurement of the field emission characteristics showed that the emitter that coated the 5GZO (10nm) on CNTs exhibited the best performance: a maximum emission current of 325 μA, a threshold field of 2.2 V/μm.

〈표 1〉 다양한 ZnO 및 ZnO:Ga 증착을 위한 PLD 공정 조건

Sample ID	Target	Thickness	Deposition Time
A	as-grown CNTs	-	-
B	ZnO (350mTorr)	10 nm	50 sec
C	5GZO (5mTorr)	10 nm	37 sec
D	5GZO (5mTorr)	30 nm	113 sec
E	5GZO (350mTorr)	10 nm	50 sec
F	5GZO (350mTorr)	30 nm	150 sec

1. 서 론

우수한 종횡비 특성, 기계적·화학적 안정성, 뛰어난 전기 전도성, 그리고 우수한 전계방출 특성을 가지고 있는 CNT를 냉음극(cold cathode)선으로 사용하는 x-선 발생 장치는 낮은 동작 온도, 빠른 응답속도, 장비의 소형화 등 기존의 열전자 음극(thermionic cathode)선을 사용했을 경우 나타나는 시간해상도(temporal resolution)의 제한, 짧은 수명(lifetime)과 고가의 운영비용(operating cost), 소형화 제한 등의 문제점을 극복할 수 있다[1]. 최근에 나치암의 조기진단 및 근접 치료를 위하여 고해상도 초소형의 x-선 영상장치를 구현하기 위해서 최근 CNT를 수 μm 혹은 그 이하의 직경을 갖는 매우 날카로운 팁(tip) 형태의 기관에 직접 성장시켜 전자빔의 방출면적을 가능한 줄이면서도 방출 전류량은 증가시키는 연구가 시도되고 있다[2]. 그러나 미세 크기의 기관과 그 위에 성장된 CNT의 접착력 약화 및 전계방출 시 CNT내 불순물의 흡착 또는 이온 충돌 등으로 인한 CNT 손상에 따른 급격한 전류밀도의 감소로 짧은 수명 등의 문제 해결이 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수백 nm 크기의 원추형 텅스텐(W) 기관위에 ICP-CVD 방식으로 CNT를 직접 성장하고, 그 위에 광대역 밴드갭을 가지고 negative electron affinity (NEA) 특성을 가지는 ZnO 박막과 전기전도도의 향상을 위한 Ga이 도핑된 ZnO 박막을 얇게 증착하여 미세 크기 전자방출 소자를 제작하였다. 제작된 소자의 특성을 기존 소자들의 특성과 비교하여 분석하였으며, 이를 ZnO의 두께 및 Ga의 도핑에 따른 CNT의 구조적 특성 변화와 연계하여 설명하였다.

2. 본 론

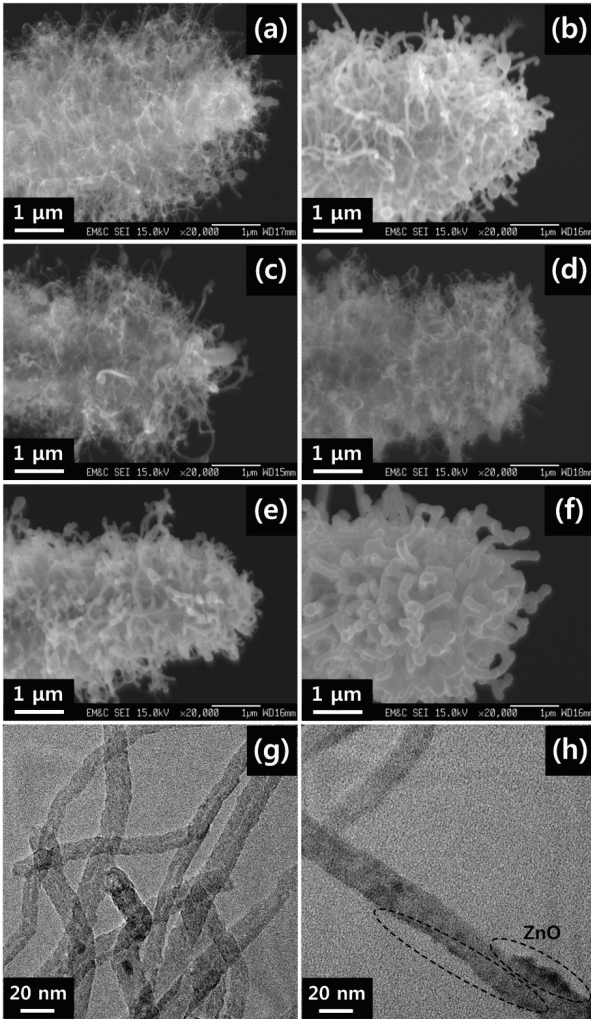
2.1 실험방법

본 연구에서 CNT 성장의 기관으로 사용된 미세 크기 금속팁은 전기화학식각 방법으로 2mol/L의 KOH 수용액에서 250μm의 지름을 갖는 텅스텐 와이어(W, Tungsten)와 백금(Pt, Platinum) 전극 사이에 3V(DC)를 인가하여 팁 부분의 직경이 약 500nm인 원추형 텅스텐 팁(W-tip)으로 식각하여 제작하였다. CNT 성장 시 촉매금속이 텅스텐 팁 안으로 확산되는 현상을 방지하고, CNT와 텅스텐 팁과의 접착력 향상을 위해 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN(40nm), Ni(35nm), Al(5nm)을 순서대로 다층의 완충박막을 증착하였다. CNT 성장을 위해 7nm의 두께를 갖는 Ni 촉매를 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착한 후, 나노 크기를 갖는 Ni 입자 형성을 위해 NH₃ 플라즈마를 이용하여 Ni 박막 표면을 10분간 식각 처리한 후, ICP-CVD 방법을 이용하여 400mTorr (C₂H₂/NH₃=200/125), 700 °C에서 RF전력 200W를 인가하여 10분간 성장

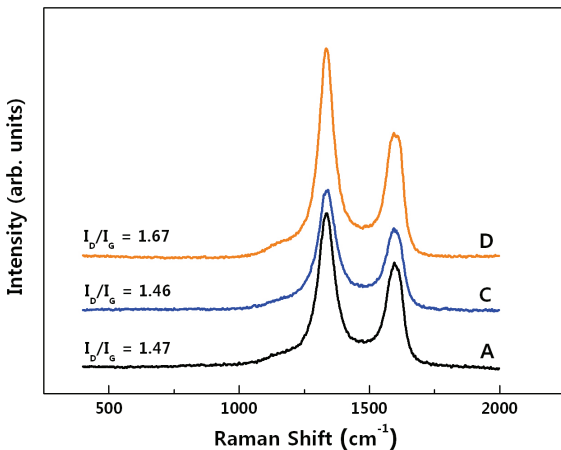
시켰다[3]. 성장된 CNT위에 상온에서 우수한 박막 특성의 ZnO 및 ZnO:Ga 박막을 CNT의 손상 없이 증착하기 위하여 pulsed laser deposition (PLD) 장치를 이용하여 다양한 두께 및 공정 압력에서 증착하였고, 이를 표1에 정리하였다. 상기와 같이 성장된 CNT 및 다양한 조건의 ZnO 박막을 코팅한 CNT의 표면영상과 미세구조는 전계방출-주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6330F, JEOL) 및 고해상도-투과전자현미경(HR-TEM, JEM-2100, JEOL), 라만 분광법 (Raman spectroscopy, T64000, Jobin Yvon) 등을 측정하여 CNT의 성장 메커니즘(mechanism) 및 길이, 직경, 결정성 등의 구조적 물성을 비교하였다. 또한, 다양한 조건의 ZnO를 코팅한 CNT 이미터(emitter)에 대하여, 전자방출을 위한 문턱전압(threshold voltage) 및 최대 방출전류 등을 평가하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248, 최대공급전압 5kV)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A, 최소감지전류 1pA)를 이용하여 전자방출 특성 측정 장치를 제작하였다. 전계방출 특성 측정 시 장치 내의 진공을 약 8×10⁻⁸Torr로 유지하고, 이미터가 부착된 구리(Cu) 음극과 양극(anode, ITO glass) 간의 거리를 250μm로 고정하여 전류-전압 특성을 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 텅스텐 팁 위에 성장된 CNT(그림 1의 (a)) 및 ZnO 10nm, 5GZO 박막을 공정압력 5mTorr에서 10nm, 30nm의 두께로 코팅, 그리고 5GZO 박막을 공정압력 350mTorr에서 10nm, 30nm의 두께로 코팅한 CNT(그림 1의 (b)-(f))에 대한 FE-SEM 영상을 비교한 것으로서, ZnO 나 5GZO의 박막을 증착한 후에는 증착 두께가 증가 할수록 CNT의 길이가 감소하고, 직경이 증가하는 것을 알 수 있다. CNT의 길이 및 직경을 정량적으로 산출하면, 증착 두께가 증가 할수록 그 차이가 커짐을 알 수 있다. ZnO 박막이 없는 CNT의 길이는 80% 정도가 약 1.5~2.0μm범위에 분포하고, 직경의 경우 10~15nm 범위에 분포하였다. ZnO 및 5GZO가 코팅된 경우에는 ZnO의 두께가 10nm, 30nm로 증가할수록 CNT의 평균 직경이 각각 약 30nm, 60nm로 증가하였고, 반면에 평균 길이는 ZnO 및 5GZO의 두께가 10nm, 30nm인 경우에 각각 약 1.2μm, 0.8μm로 감소하였다. 이는 ZnO 및 5GZO를 PLD 장치에 의해 증착할 때 laser에 의해 CNT의 길이가 감소하고, ZnO 및 5GZO의 증착에 의해 CNT의 직경이 증가하기 때문이라 사료된다. 즉 이 결과는 ZnO 및 5GZO 코팅에 의해 CNT의 구조적 종횡비가 다고 감소하였음을 의미한다. 그림 1의 (g) 와 (h)는 10nm 두께의 ZnO가 코팅된 CNT의 HR-TEM 사진이며, CNT 위에 형성된 ZnO 박막은 비정질(amorphous) 구조를 가지며, 그 두께가 얇은 이유로 CNT 위에 전체적으로 균일하게는 형성되지 않음을 알 수 있었다. 또한, CNT의 결정화된 후면이 선명하게 구별되지 않아 탄소질 불순물과 ZnO 코팅을 통해 결정성이 우수하지 않음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 직접 성장된 CNT와 5GZO를 각각 10nm, 30nm 코팅한 CNT의 결정성 변화를 분석하기 위하여 라만 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 그림 2에 정리하였다. 일반적으로 CNT의 라만 피크(peak)는 주요하게 1580cm⁻¹부근에서 결정화된 흑연피크, 즉 CNT의 해당하는 G-피크와 1350cm⁻¹ 부근에서 탄소질 불순물의 형태를

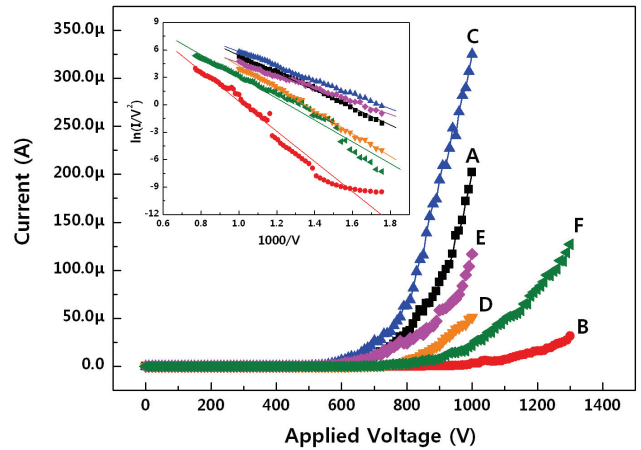


〈그림 1〉 As-grown CNT(a)와 다양한 ZnO 증착 조건 및 두께 변화에 따른 FESEM 사진((b)-(f))과 10nm의 ZnO를 코팅한 CNT의 HRTEM 사진((g), (h))



〈그림 2〉 As-grown CNT(A)와 5GZO-coated CNT(C_10nm, D_30nm)의 라만 스펙트럼 및 I_D/I_G 강도비

나타내는 D-피크가 나타난다. D-피크의 강도가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 증가하고, 탄소결정 크기가 감소한다. 따라서 이 두 피크의 I_D/I_G 강도비를 이용하여 CNT의 결정성을 평가할 수 있으며, I_D/I_G 강도비가 작을수록 CNT의 결정성은 향상된다[4]. 본 연구의 경우 ZnO 및 5GZO를 코팅하지 않은 CNT의 경우 CNT의 I_D/I_G 강도비는 1.47이었으며, 5GZO를 10nm, 30nm 코팅한 CNT의 I_D/I_G 강도비는 각각 1.46, 1.67이었다. 5GZO를 10nm로 얇게 코팅했을 경우에는 코팅하지 않은 CNT와 거의 유사한 정도의 결정성을 나타내고 있으나, 5GZO를 30nm



〈그림 3〉 As-grown CNT와 다양한 ZnO 증착조건 및 두께 변화에 따른 전류-전압 특성 및 F-N plot

코팅한 CNT의 경우는 5GZO가 불순물로 후면면의 결정성을 저하시키는 것으로 사료된다. 이 같은 라만 스펙트럼을 통한 CNT의 결정성은 그림 1의 HRTEM 사진과 동일한 결과임을 확인할 수 있었다.

그림 3은 ZnO 및 5GZO가 코팅된 CNT 이미터의 전류-전압 특성 측정 결과를 증착 조건에 따라 나타낸 것이고, 이를 ZnO 및 5GZO가 코팅되지 않은 CNT 이미터의 특성과 비교하였다. 임계전압(threshold voltage, V_{th})과 최대 전류(I_{max})는 각각 방출전류가 $0.1\mu A$ 에 도달했을 때와 인가전압이 $1.0kV$ 일 때, 흐르는 전류로 정의하였다. 그림 3의 결과와 같이 5mTorr에서 5GZO 10nm 두께로 코팅된 CNT 이미터의 전계방출 특성($V_{th}=2.2V/\mu m$, $I_{max}=325\mu A$)이 가장 우수함을 알 수 있었다. 이는 5GZO 코팅을 통해 전계방출 시 발생하는 가스 분자로부터 CNT 이미터를 보호하고, CNT($\sim 4.8eV$)보다 상대적으로 낮은 전자전화도($\sim 2.1eV$) 특성으로 유효 일함수를 저하시키고[5], Ga 도핑을 통해 ZnO의 전기전도도를 향상시켜 CNT와의 접촉 저항이 감소되고, ohmic contact을 형성하여 우수한 전계방출 특성이 나타난 것으로 사료된다. 또한, 코팅 박막 두께를 증가시킨 경우에는 두께의 증가에 따른 터널링 확률의 저하 및 종횡비 감소에 의한 전계방출 향상인자의 감소효과 등에 의해 코팅하지 않은 CNT보다 전계방출 특성이 저하되는 것으로 사료된다.

3. 결 론

본 연구에서는 나노크기를 갖는 원추형 형태의 텅스텐 팁 위에 CNT를 직접성장시킨 후, 그 위에 PLD 장치를 이용하여 ZnO 및 5GZO를 코팅한 미세팁 이미터를 제작하였다. 5GZO를 코팅 후 CNT의 길이가 감소하고, 두께가 증가함에도 불구하고 우수한 전계방출 특성이 나타난 것은 낮은 전자전화도 특성으로 유효 일함수를 저하시키고, Ga 도핑을 통해 전기전도도를 향상시켜 CNT와의 접촉 저항이 감소하여 우수한 전계방출 특성이 나타난 것으로 사료된다. 결론적으로, 본 연구에서 제시한 5GZO가 코팅된 CNT 이미터의 전계방출 특성 결과는 미세집속에 의한 초소형, 고해상도 x-선 발생장치의 구현 시 매우 이상적인 전자방출소자로 활용될 수 있을 것이라 기대되며, 앞으로 이러한 전계방출 특성 향상과 더불어 장시간 안정성 특성 평가 연구도 수행할 계획이다.

[참 고 문 헌]

- [1] Z. Liu, J. Zhang, G. Yang, Y. Cheng, O. Zhou, and J. Lu, "Development of a carbon nanotube based microfocus x-ray tube with single focusing electrode", Rev. Sci. Instrum., 77, 054302, 2006.
- [2] S. H. Heo, A. Lhsan, and S. O. Cho, "Transmission-type microfocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters", Appl. Phys. Lett., 90, 183109, 2006.
- [3] C. K. Park, J. P. Kim, S. J. Yun, Y. K. Kim, W. Kim, J. U. Kim, and J. S. Park, "Field emission properties of carbon nanotubes grown on a submicron-sized tungsten tip in terms of various buffer layers" Diamond Relat. Mater., 17, 1826, 2008.
- [4] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. B. Campbell, and F. Rohmund, "Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films", Appl. Phys. A: Materials Science and Processing, 73/4, 409-418, 2001.
- [5] K. Yu, Y. S. Zhang, F. Xu, Q. Li, Z. Q. Zhu, and Q. Wan, "Significant improvement of field emission by depositing zinc oxide nanostructures on screen-printed carbon nanotube films", Appl. Phys. Lett., 88, 153123, 2006.