

다양한 방법에 의해 성장된 탄소 나노튜브의 전계방출 특성

김부종, 장한빛, 김종필, 박진석  
 한양대학교 전자전기제어계측 공학과

Field emission properties of carbon nanotubes grown by various methods

Bu-Jong Kim, Han-Beet Chang, Jong-Pil Kim, Jin-Seok Park  
 Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Carbon nanotubes (CNTs) were grown on conical tip substrates by using various methods such as electrophoretic deposition, dip-coating, and spray. The scanning electron microscope measurement showed that the spray method ascertained the most uniform deposition of CNTs. The CNT-emitter that was fabricated by the spray method revealed the lowest turn on voltage of electron emission and the highest emission current. In addition, the spray-produced CNT emitter showed the most stable long-term emission characteristics.

1. 서 론

탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 특성으로 인하여 발견된 이후로 다양한 응용분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 뛰어난 전계방출 특성으로 x-ray 튜브[1]에서 전계방출 소자(emitter)의 신소재로 각광받고 있다. 이러한 응용분야에서 고해상도의 이미지를 얻기 위해서는 전계방출 소자에서 발생하는 전자 빔의 이미턴스(emittance)를 줄여야한다. 이 때문에 CNT를 금속 미세 팁(tip)위에 성장시켜야 하는데 현재까지 몇몇 연구팀에서 금속 미세 팁 위에 직접성장(direct growth)[2]방법 또는 간접성장(indirect growth)[3]방법을 통하여 CNT를 성장시키는 시도를 하여 결과를 발표한 바 있다. 이러한 성장방법으로 제작된 CNT-이미터의 형상과 물성이 달라질 수 있는데 아직까지 고해상도의 이미지를 구현하기 위한 전계방출 소자로 사용함에 있어 가장 적합한 성장방법을 찾기 위한 연구 즉, 다양한 방법으로 CNT를 성장시킨 뒤 전계방출특성을 비교, 분석한 연구 결과는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 직접성장방식에 비해 낮은 공정온도, 간편한 성장방법이 특징인 간접성장방식 중에서 전기영동법(electrophoretic deposition, EPD), dip-coating, 스프레이 방법을 이용하여 CNT를 미세 팁 기관 위에 성장시키고 그 형상 및 전계방출 특성을 비교, 분석하였으며 고해상도의 이미지를 구현하기 위해 전계방출 소자에 적합한 CNT성장방법을 찾는 것을 목적으로 연구를 수행하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 실험에 사용된 기관으로는 지름이 300 $\mu$ m인 텅스텐(W) 로드(rod)를 2mol/L의 KOH 수용액 안에서 백금(Pt)링을 전극으로 하여 3V의 전압을 걸어주는 전기화학식각 방법을 통해 팁 끝 지름이 약 500nm인 원추형(conical-type)의 미세 팁을 제작하여 사용하였다. 불순물들을 제거하기 위하여 1:1의 퍼피비율을 가지는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 질산(HNO<sub>3</sub>)의 혼합용액에 CNT 파우더를 넣고 초음파 발생장치와 교반기를 이용하여 총 16시간 동안 정제(purification)를 수행하였다. 이와 같이 정제된 CNT(25mg)를 D.I water(50ml)에 분산시키기 위하여 분산제로 음이온 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate, NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>)를 40mg을 첨가한 후 초음파 발생기 안에서 30분간 분산 공정을 수행하여 CNT 현탁액(suspension)을 만들었다. 여기서 SDS는 수용액에서 해리되어 음이온 부분이 계면활성의 주체가 되며 친유성인 CNT와 소수성 상호작용에 의해 결합하여 음전하(negative charge)를 형성할 수 있게 하고 현탁액에서 응집(aggregation)현상의 발생 없이 오랜 시간동안 안정된 상태를 유지할 수 있도록 하는 역할을 한다[4].

CNT 현탁액을 사용하여 금속 미세 팁 기관 위에 CNT를 성장시키는 방법 중 하나는 전기영동법으로 전계(50V)를 걸어준 상태에서 일정한 속도(0.1mm/s)를 유지한 채 텅스텐 미세 팁을 CNT

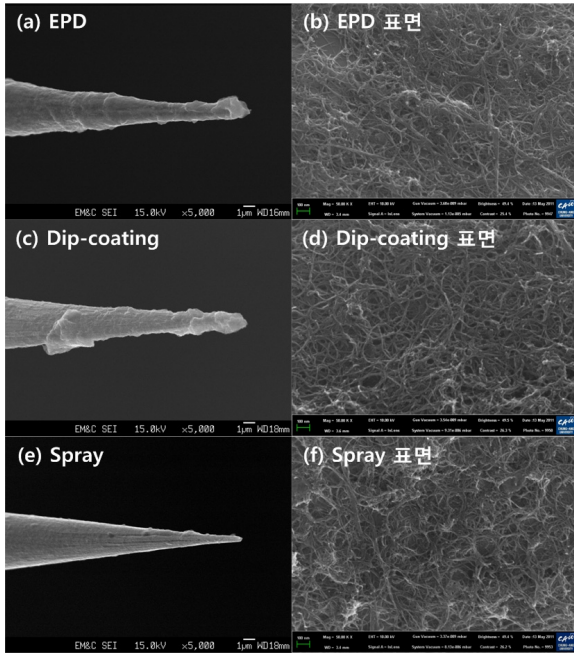
현탁액 표면에서부터 5초 동안 내려다가 올리면서 실험을 진행하였다. 미세 팁 기관을 양극(anode)으로, 구리를 음극(cathode)으로 하여 두 전극 사이에 전계를 인가시킴으로서 음의 전하를 형성하고 있는 CNT를 미세 팁 기관 쪽으로 이동할 수 있게 하여 증착시켰다. 두 번째 방법으로는 dip-coating으로 hot plate를 이용하여 용매를 증발시켜 팁 끝에 CNT를 증착시키는 방법이다. 여기서 hot plate의 온도는 120°C로 하고 그 위에 지름이 1cm인 오목한 부분이 있는 금속(stainless steel) 판을 제작하여 올려 놓는다. 팁 끝을 금속판 오목한 부분의 가운데에 위치시킨 뒤 마이크로 피펫을 사용하여 CNT 현탁액을 떨어뜨려 실험을 진행하였다. 마지막으로 스프레이를 통한 성장방법이다. 스프레이 방법은 미세 팁의 온도를 150°C까지 올려준 상태에서 균일한 성장을 위해 팁의 위치를 회전시키면서 CNT 현탁액 0.5mg을 넣은 스프레이 건과 팁 끝 사이의 간격은 200mm로 고정시키고 분사를 한번에 1초씩 20번 수행하였다.

각각의 성장방법으로 만든 시료들에서 CNT가 팁에 증착된 형상을 비교하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy, JSM-6330F/JEOL(저배울), SIGMA/Carl Zeiss(고배울))을 사용하였고, 시료의 화학적 성분을 분석하기 위하여 EDS(energy dispersive spectroscopy, NORAN system 7, thermo)를 수행하였다. 또한 CNT로부터의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248, 최대 공급전압 5kV)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A, 최소감지전류 1pA)를 사용하여 전계방출 특성을 측정했고, 이로부터 전계방출시 개시전압(전류가 1 $\mu$ A일때의 구동전압, V<sub>b</sub>)과 전류(전압이 1000V일 때, I<sub>V=1k</sub>) 값을 비교하였다. 전계방출 측정 시 1.0 $\times$ 10<sup>-7</sup>Torr의 진공도에서 수행하였으며, CNT가 증착된 팁 끝(음극)과 ITO glass(양극) 간의 극간거리를 1mm로 고정시켰다.

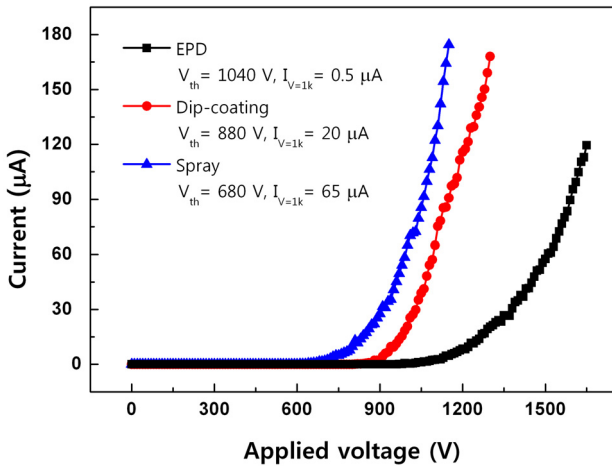
2.2 결과 및 고찰

그림 1은 FE-SEM 사진으로 (b), (d), (f)는 각각 전기영동법, Dip-coating, 스프레이 방법에 의해 성장시킨 이미터 표면사진을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 세 가지의 성장방법 모두 미세 팁 기관 위에 CNT가 성공적으로 증착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 (a), (c), (e)는 각각 전기영동법, Dip-coating, 스프레이 방법에 따라 미세 팁 기관 위에 CNT가 증착되어 있는 형상을 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 (a)와 (c)의 경우는 CNT가 기관에 증착되는 과정에서 응집 현상으로 인해 이미터에 CNT 덩어리들이 붙어있는 것을 확인할 수 있지만 (e)의 그림에서는 상대적으로 적은 응집 현상으로 CNT 덩어리가 거의 없이 균일하게 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다. 응집된 CNT는 전류가 흐르는데 있어 방해가 되는 요인이기 때문에[5] 전기영동법과 Dip-coating 방법은 전계방출 특성에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 판단된다. 반면에 스프레이 방법으로 제작된 CNT-이미터의 경우는 CNT의 응집 현상이 거의 일어나지 않았다. 이러한 결과는 전의 분사로 인해 입자들이 가열된 기관에서 분산이 잘 되어 있는 상태로 쉽게 증착될 수 있기 때문에 CNT가 다른 방법들에 비해 균일하게 성장될 수 있다고 사료되며 전계방출 소자 제작에 있어 재현성과 전계방출 특성을 향상시킬 수 있는 장점을 가진다고 판단된다.

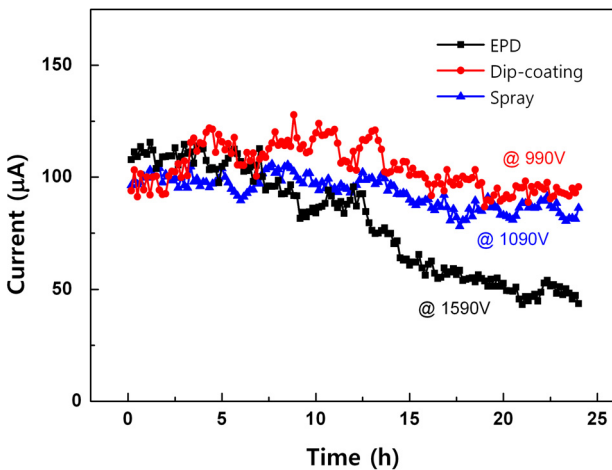
그림 2에서는 성장방법에 따른 전류-전압 특성을 보여주고 있으며 개시전압은 전기영동법, Dip-coating, 스프레이 방법이 각각 1040V, 880V, 680V로 전기영동법이 가장 높게 나타나는 것을 볼 수 있고 전류(I<sub>V=1k</sub>) 값은 전기영동법이 0.5 $\mu$ A, Dip-coating은 20 $\mu$ A, 스프레이가 65 $\mu$ A로 전기영동법 방법이 가장 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다. 전기영동법으로 제작된 CNT-이미터의 경우 잔여 SDS가 불순물로 작용하기 때문에 전류-전압 특성을 떨어뜨린 다[6].



〈그림 1〉 미세 팁 기관 위에 다양한 방법으로 제작된 CNT-이미터의 SEM 사진



〈그림 2〉 다양한 방법에 의해 제작된 CNT-이미터의 전류-전압 특성



〈그림 3〉 제작된 CNT-이미터의 장시간 구동에 따른 전자방출 특성 변화

실제로 EDS분석에서 SDS의 황(sulfate)성분 비율이 전기영동법으로 제작된 CNT-이미터에서 가장 많은 것을 확인할 수 있었는데 이는 전계를 걸어 주기 때문에 SDS에 의해 기능화(functionalization)되어 음전하를 형성하는 CNT들만이 양극인 금속 미세 팁 기관에 증착되는[7] 성장 방법인 반면 dip-coating이나 스프레이 방법으로 제작된 이미터는 SDS에 의해 기능화 되지 않은 CNT들도 기관에 증착될 수 있기 때문에 전기영동법 방법보다 황의 비율이 상대적으로 낮다고 사료된다. 결과적으로 스프레이 방법이 전기영동법 방법보다 불순물로 작용하는 잔여 SDS의 비율이 상대적으로 낮고 응집된 CNT의 영향이 적기 때문에 전류-전압 특성이 우수하다고 판단된다.

그림 3에서 전기영동법의 경우가 다른 성장방법보다 장시간 구동에 대한 전자방출 전류 값이 24시간이 지난 후에는 초기 전류 값의 50%이하로 떨어지는 것에 비해 dip-coating이나 스프레이 방법은 90%이상 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 전기영동법의 경우 구동전압이 상대적으로 다른 방법들보다 높아 금속 팁 끝에 걸리는 전계가 크기 때문에 이미터가 손상을 받게 되고 열화현상이 발생한다. 또한 SDS와 같은 불순물로 작용하는 물질에서 out-gassing으로 탈착된 이온들의 충돌로 인해 CNT가 손상 받았기 때문에 장시간 구동에 대한 전자방출 전류 값이 떨어지는 것으로 사료된다.

다른 종류의 분산제 (예:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )와 용매(예: isopropyl alcohol, IPA)를 사용하여 CNT suspension을 만들고 전기영동법 방법으로 CNT-이미터를 제작한 경우와 비교해 보면 SDS를 DI water에 넣어 만든 CNT suspension을 사용하여 전기영동법 방법으로 제작한 CNT-이미터는 잔류 SDS가 불순물로 작용하여 그로 인해 전류-전압 특성이 떨어지는 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 전기영동법, dip-coating, 스프레이 방법들을 통하여 금속 미세 팁에 CNT를 성장시켜 CNT-이미터를 제작하였다. 각각의 성장방법을 통해 제작된 이미터의 형상을 SEM사진으로 비교했을 경우 스프레이 방법이 가장 균일하게 CNT가 미세 팁 위에 증착되는 것을 확인하였다. CNT-이미터의 전계방출 특성을 비교한 결과, 전기영동법을 사용하여 제작한 CNT-이미터의 경우는 성분분석에서 황의 비율이 dip-coating이나 스프레이의 방법보다 높게 나타났는데 이는 황성분이 불순물로 작용하였기 때문이라 사료된다. 이와 더불어 불순물로 인해 높아진 구동전압으로 장시간 동작시 팁이 손상되고 열화현상이 발생하여 전자방출 특성이 열화하는 것을 확인하였다. 그에 반해 스프레이 방법의 경우는 재현성이 우수하고 불순물이 상대적으로 적기 때문에 열화현상이나 CNT의 손상이 억제되어 장시간 동작에 따른 전자방출 특성에서 변동이 거의 없이 일정하게 유지되는 것으로 나타났다.

그러나, 계면활성제와 용매의 종류에 따라 적합한 성장방법이 달라질 수 있고 전계방출 특성 또한 차이가 날 수 있기 때문에 가장 이상적인 CNT-이미터 제작을 위해서는 앞으로 다양한 계면활성제와 용매를 사용하여 전계방출을 비교하는 추가적인 실험이 필요하다고 판단된다.

### [참 고 문 헌]

- [1] K. Kawakita, K. Hata, and H. Sato, J. Vac. Sci. Technol. B, 24(2), 950, 2006
- [2] J. P. Kim, Y. K. Kim, C. K. Park, H. Y. Choi, J. U. Kim, J. S. Park, Thin Solid Films, 517, 1136, 2008
- [3] Y. I. Song, G. Y. Kim, H. K. Choi, H. J. Jeong, K. K. Kim, C. M. Yang, S. C. Lim, K. H. An, K. T. Jung, and Y. H. Lee, Chem. Vap. Deposition, 12, 375, 2006
- [4] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, T. Gemming, B. Buchner, M. H. Rummeli, J. Colloid Interface Sci., 345, 138, 2010
- [5] S. P. J. D, Y. Z, C. L and H. M. C, Nanotechnology, 20, 235707, 2009
- [6] Z. B. Zhang, J. Cardenas, S. L. Zhang, Appl. Phys. Lett., 87, 043110, 2005
- [7] W. Y. Sung, S. M. Lee, W. J. Kim, J. G. Ok, H. Y. Lee, Y. H. Kim, Diam. Relat. Mat., 17, 1003, 2008