

기판 삽입층을 갖는 팁 구조 탄소 나노튜브 이미터의 전계방출 특성

장한빛, 김종필, 김부중, 박진석
한양대학교 전자전자기체어계측공학과

Field emission properties of tip-type carbon nanotube emitters with substrate interlayer

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

Abstract - Tip-type carbon nanotube(CNT) based electron emitters were fabricated by forming a hafnium(Hf) interlayer between the CNT and the substrate. The CNTs were deposited by using the electrophoretic deposition method and thermally treated. No significant change in the microscopic structure of the CNTs, such as the ratio of length to diameter, was observed after the deposition of Hf interlayer and thermal treatment. As compared with the CNT emitter without the Hf-interlayer and thermal treatment, the CNT emitter with the Hf-interlayer and thermal treatment showed noticeably improved electron-emission properties due to the enhanced adhesion.

1. 서 론

기존의 열전자 음극(thermionic cathode)선을 사용한 x-선 이미징 장치는 시간해상도의 제한, 짧은 수명과 고가의 운영비용 및 소형화의 한계 등의 문제점을 가지고 있는 반면, 냉음극(cold cathode)을 사용하는 방법은 낮은 동작 온도, 빠른 응답속도, 장비의 소형화 등 열전자 음극선을 사용했을 경우 나타나는 문제점을 극복할 수 있다[1]. 탄소 나노튜브(Carbon nanotubes, CNTs)는 화학적 안정성, 열적 전도성, 기계적 강도, 그리고 높은 종횡비(aspect ratio)에 의한 전계방출 특성이 뛰어나 초소형 x-ray선 이미징 장치의 냉음극(cold cathode) 재료로서 가시적인 연구들이 진행되고 있다[2]. 이 경우 공간분해능이 높은 x-ray 영상을 얻기 위해서는 x-ray 발생용 타겟에 충돌하는 전자빔(electron beam)의 이미턴스(emittance)를 최소화시켜야 하는데, 이를 위하여 미세 팁(micro-tip) 구조의 기판 위에 CNT를 성장시키는 연구가 시도되고 있다[3]. CNT의 기판 위에 성장시키는 방법으로는 크게 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)과 같은 직접성장(direct growth) 방법과 간접성장(indirect growth) 방법으로 나눌 수 있다[4]. 여기서, 간접성장 방법 중 하나인 전기영동법(electrophoretic deposition, EPD)은 장치의 구조가 간결하며 저비용의 공정을 할 수 있고 공정 시 온도의 제한이 없는 장점이 있기 때문에 효율적인 CNT 성장방법으로 인식되고 있다. 그러나 전기영동법으로 성장된 CNT는 비교적 약한 반데발스(Van der Waals) 힘에 의해 기판에 접합되어 있기 때문에 전계방출시 인가되는 전계에 의한 고열 발생, 이온화된 용기에 남아있는 기체의 충돌 등에 의해 기판에서 탈락되는 현상이 전계방출 소자의 특성을 저하시키는 문제점으로 부각되었다.

따라서 본 연구에서는 전계방출시 방출되는 전류의 크기를 향상시키고 기판에서 CNT가 탈락되는 현상을 억제시키기 위하여 미세 팁 기판 위에 하프늄(Hf) 삽입층(interlayer)을 증착하고 전기영동법을 통해 CNT를 성장시킨 후 열처리 후공정을 수행하여 다음과 같은 세가지 목표를 가지고 연구를 진행하였다. (1) 열처리 후공정으로 인한 CNT의 결정성 향상과 불순물의 제거에 따른 이미터의 우수한 전계방출 특성. (2) 기판과 CNT 사이의 접합력 향상. (3) 전계에 의한 고열 발생과 용기에 남아 생성된 기체 이온들이 이미터에 충돌하여 CNT가 손상되는 것을 억제할 수 있도록 우수한 열적 전도도와 기계적 강도를 가진 보호층이 형성된 이미터 제작. 또한 체계적인 분석을 수행하기 위하여 삽입층과 열처리 후공정의 유무에 따른 CNT의 구조적 물성 및 화학적 결합상태 그리고 전계방출 특성을 비교하였다.

2. 본 론

2.1 실험

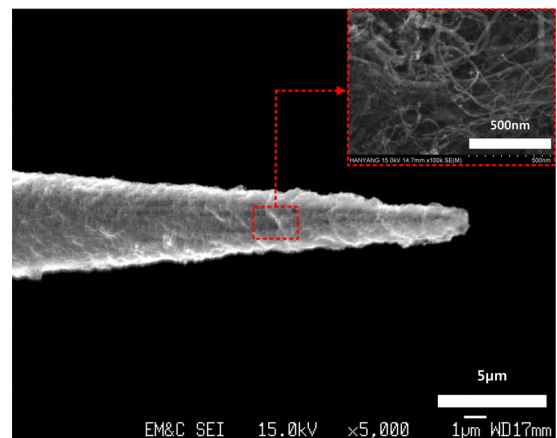
CNT 성장을 위한 기판으로 사용하기 위하여 300 μ m의 지름을 갖는 텅스텐(W) 로드(rod)를 2mol/L의 KOH 수용액 안에서 백금

(Pt) 전극과 3V의 직류전압을 이용한 전기화학식각 방법을 통해 팁 끝이 약 500nm인 원추형 텅스텐 미세 팁을 제작하였고, 마그네트론(magnetron) 스퍼터링 방법을 이용하여 100nm의 두께를 가지는 하프늄 삽입층을 기판 위에 증착시켰다. 우선, 전기영동법에 의한 CNT의 성장 이전에, 질산(HNO₃)과 황산(H₂SO₄)의 부피 비율이 1:1인 혼합용액에서 5시간 동안 정제(purification)시킨 CNT 파우더(powder) 10mg을 질산마그네슘(Mg(NO₃)₂·6H₂O) 15mg을 함께 IPA(isopropyl alcohol) 용액 50mL에 넣어 현탁액(suspension)을 만들고 초음파 진동기에서 10분간 분산(dispersion) 공정을 수행하였다. 그 후 이러한 CNT 현탁액 안에 양극과 음극 사이의 거리를 10mm로 고정시키고, 80V의 직류전압을 40초 동안 인가시켜 전기영동법을 통해 CNT를 성장시켰으며 10mTorr의 진공도를 가지는 아르곤(Ar) 분위기의 진공 용기에서 700 $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리 후 공정을 수행하였다.

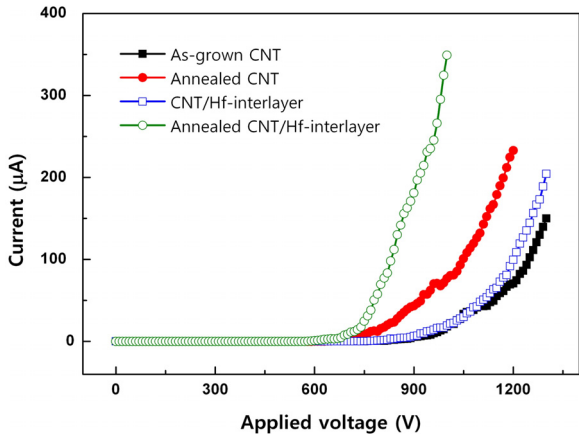
성장된 CNT의 구조적 물성을 분석하기 위하여 FESEM(Field emission scanning electron spectroscopy, JSM-6330F, JEOL) 및 라만 분광장비(R64000, Jobin Yvon)를 이용하였고, X-선 광전 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000, Thermo)을 사용하여 시료의 화학적 결합상태를 확인하였다. 또한 CNT로부터의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248, 최대공급전압 5kV)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A, 최소감지전류 1pA)를 이용하여 전계방출 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였으며, 이로부터 1 μ A의 전자-방출 전류 값을 흐르게 하는 구동전압으로 정의한 개시전압(V_{th}) 및 임의의 구동전압에서의 전자-방출 전류를 산출하여 비교하였다. 전계방출 측정시 장치 내의 진공을 약 1.0 \times 10⁻⁷Torr로 유지하였으며, CNT가 부착된 구리(Cu) 음극과 양극(ITO-glass) 간의 거리를 1mm로 고정시켰다.

2.2 결과 및 고찰

FESEM 장비를 이용하여 전기영동법으로 텅스텐 미세 팁 위에 성장시킨 CNT 이미터의 사진을 그림 1에 나타내고 표면의 확대 사진을 삽입하였다. 우선, 삽입한 그림에서 보는 것과 같이 CNT가 성공적으로 성장하였음을 알 수 있다. 또한 열처리 후공정을 수행하였음에도 불구하고, CNT가 성장된 모든 이미터는 큰 변화 없이 비슷한 형상을 가졌으며 기판과 CNT 사이의 하프늄 삽입층의 유무와 관계없이 CNT 이미터의 형상에 열로 인한 심각한 손상이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.



<그림 1> 텅스텐 미세 팁 기판 위에 성장시킨 CNT의 FESEM 사진

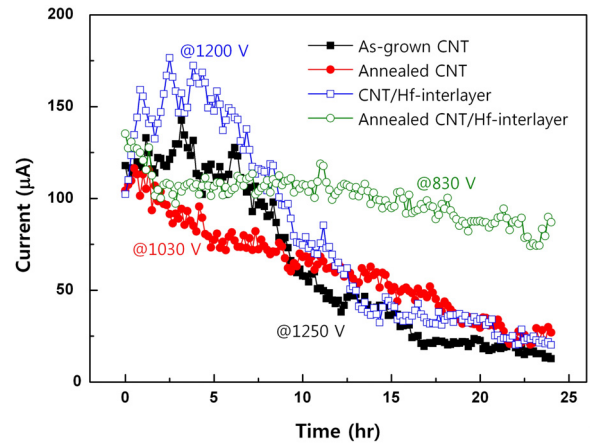


〈그림 2〉 제작된 CNT 이미터의 전자-방출 전류-전압 특성 비교

그림 2는 성장된 CNT 이미터들의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 그 결과, as-grown CNT와 하프늄 삽입층이 형성된 이미터들의 경우 각각 800V와 790V의 V_{th} 를 가졌고 1300V의 상대적으로 높은 구동전압에서 150 μ A와 204 μ A의 전자-방출 전류 값을 나타냈으며 이는 CNT와 기판 사이에 형성된 하프늄 삽입층이 열처리 후공정을 수행하지 않은 경우 CNT 이미터의 전자-방출 특성에 크게 영향을 미치지 않았다는 것을 보여준다. 그에 비해 CNT 이미터에 열처리 후공정을 수행한 경우, 하프늄 삽입층이 형성되지 않은 상태에서는 690V의 감소된 V_{th} 와 1200V의 구동전압에서 233 μ A의 향상된 전자-방출 전류값을 가졌으며, 하프늄 삽입층이 형성된 상태에서는 600V의 현저히 감소된 V_{th} 와 1000V의 구동전압에서 349 μ A의 월등히 향상된 전자-방출 전류를 나타내었다.

하프늄 삽입층의 유무와 열처리 후공정이 CNT의 결정성에 어떠한 영향을 미치는지 분석하기 위하여 각 시료들에 대해 라만 분광법을 수행하였다. 일반적으로 CNT의 주요 라만 피크(peak)는 1580 cm^{-1} 의 라만 변이 부근에서의 결정화된 흑연피크를 나타내는 G-피크와 1350 cm^{-1} 의 라만 변이 부근에서의 탄소질 불순물 성분을 반영하는 D-피크가 존재하는 것으로 알려져 있다. 또한 두 피크의 상대적인 비율을 나타내는 지표인 강도비(intensity ratio, I_D/I_G)를 통하여 CNT의 결정성을 평가하는데, 하프늄 삽입층의 유무에 관계없이 열처리 공정을 수행하지 않은 CNT 이미터의 경우 0.57~0.59로 비슷한 수준을 유지하였으며, 열처리 공정을 수행한 경우 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 감소하고 결정 크기가 증가되어 결정성이 향상되었기 때문에 0.40으로 감소되는 현상을 확인하였다[5]. 따라서 열처리 후공정을 수행하여 전류-전압 특성이 향상된 것은 결정성의 향상과 함께 비결정질 탄소 등의 탄소질 부산물들과 전기영동법을 수행하여 CNT를 성장시키지 시 발생한 불순물들이 제거됨으로써 기인한 결과로 사료된다.

또한 제작된 시료의 화학 결합상태를 분석하기 위하여 XPS 분광법을 수행하여 탄소 1s 영역에서의 스펙트럼 결과를 분석한 결과, 하프늄 삽입층이 형성된 CNT 이미터에 열처리 후공정을 수행한 경우 하프늄-탄소간의 결합 성분인 281.0eV의 결합에너지에서의 피크가 관찰된 반면, 그 외의 시료에서는 그라파이트(Graphite, 284.5eV), 탄소-산소(286.4eV), 그리고 탄소=산소(287.7eV) 간의 결합 성분의 피크만을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 공정에 의해 삽입층의 하프늄 원자와 CNT의 탄소 원자간 결합이 발생하여 하프늄 카바이드(HfC)가 형성됨을 의미한다. 또한 하프늄 4f 영역에서의 XPS 스펙트럼의 결과를 확인한 결과, 하프늄 삽입층이 형성된 경우 하프늄 원자들 사이의 결합만을 확인할 수 있는 반면, 열처리 공정을 수행하면 피크들이 결합에너지가 높은 쪽으로 이동된다는 것을 확인할 수 있었는데 이는 열에너지에 의해 용기에 남아있는 산소 원자가 삽입층의 하프늄 원자와 반응 하여 산화하프늄(HfO₂)이 형성되는 것으로 판단된다[6]. 여기서 형성된 HfO₂는 우수한 열적, 물리적, 전기적, 화학적 특성과 함께 매우 안정적인 high-k 물질로서 각광받고 있다[7]. 따라서 하프늄 삽입층이 형성된 CNT 이미터에 열처리 후공정을 수행한 경우 HfC 결합에 의하여 기판과 CNT 사이에 접합력이 강화되고 HfO₂가 가지는 우수한 열적 전도도와 기계적 강도로 인해 구동전압이 증가시키면서 인가된 전계에 의해 발생하는 고열을 쉽게 방출시키며 용기 안에 남아있는 기체나 이미터에서 빠져나간 불순물들이 이온화되어 이미터에 충돌하는 것으로부터의 보호층으로 작용함에 따라 기판에서 CNT가 탈락되는 현상을 억제시켰기 때문에 월등히 향상된 전자-방출 전류-전압 특성을 가진다고 사료된다.



〈그림 3〉 CNT 이미터의 장시간 구동에 따른 전자-방출 전류의 안정성

그림 3은 성장된 CNT 이미터들의 100 μ A의 초기 전류값을 구동시키는 일정한 구동전압을 공급함으로써 24시간 동안 10분의 간격을 두고 측정된 전자-방출 전류의 장시간 구동 안정성을 보여준다. 그림에서 보듯이, 하프늄 삽입층이 형성된 CNT 이미터에 열처리 후공정을 수행한 경우 HfC, HfO₂가 형성되지 않은 시료들과 비교하여 장시간 구동 후에도 전자-방출 전류의 감소 정도가 상대적으로 매우 적은 안정된 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 상기와 같은 결과가 나타난 것은 XPS 분광법을 분석한 결과에서 확인할 수 있듯이 HfC 결합에 의해 접합력이 향상되었으며 하프늄이 산화되어 형성된 HfO₂는 보호층으로 작용을 하였고 그 결과 전자-방출시 인가되는 전계에 의해 발생하는 기판으로부터의 CNT의 탈락 현상을 상대적으로 억제하여 CNT의 손상에 따른 전류의 감소 현상을 저하시켰기 때문이라 사료된다.

3. 결 론

본 연구에서는 하프늄 삽입층이 증착된 미세 텀 기판 위에 전기영동법을 이용하여 CNT를 성장시켰고 그 후 열처리 후공정을 수행하여 이미터를 제작하였으며 하프늄 삽입층과 열처리 후공정의 유무에 따라 CNT들의 구조적 물성 및 화학 결합상태 그리고 전계방출 특성을 비교하여 분석하였다. 결과적으로 열처리 공정을 수행하여 CNT의 결정성 향상과 함께 부산물과 불순물이 제거되고 삽입층과 CNT의 원자들 사이의 결합으로 기판과 CNT와의 접합력이 향상되었으며 열적, 화학적 그리고 기계적으로 안정적인 특성을 가지는 보호층을 형성시킴으로서 전자-방출 전류-전압에서 우수한 특성을 가질 뿐만 아니라 CNT가 기판에서 탈락되는 것을 억제하여 장시간 구동에도 전자-방출 전류의 감소가 상대적으로 적은 안정성을 가지는 이미터를 제작하였다. 이는 향후 인체 삽입형이면서 고분해능을 가지는 초소형 x-ray tube의 냉음극 전자원으로서, 방출전류가 크고 장시간 구동시 전자-방출 전류의 높은 안정성을 담보로 할 수 있는 이상적인 CNT 이미터의 제작시 기초 연구 자료로 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] Z. Liu, G. Yang, Y. Z. Lee, D. Bordelon, J. Lu, and O. Zhou, "Carbon nanotube based microfocus field emission x-ray source for microcomputed tomography", *Appl. Phys. Lett.*, 89, 103111, 2006
- [2] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, and F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2578, 2001
- [3] D. Ferrer, T. Tanii, I. Matsuya, G. Zhong, S. Okamoto, and H. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 033116, 2006
- [4] W. Y. Sung, S. M. Lee, W. J. Kim, J. G. Ok, H. Y. Lee, and Y. H. Kim, *Diamond Relat. Mater.*, 17, 1003, 2008
- [5] M. Sveningsson, R. -E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Campbell, F. Rohmund, *Appl. Phys., A Mater. Sci. and Process.*, 73/4, 409, 2001
- [6] P. Mazur, L. Markowski, *Surf. Inter. Anal.*, 42, 1561, 2010
- [7] B. Aguirre, R. S. Vemuri, D. Zubia, M. H. Engelhard, V. Shuthananadan, K. KamalaBharathi, C. V. Ramana, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 2197, 2011