

복합도금법으로 형성된 탄소나노튜브-구리 복합구조물의 전계방출특성

성우용^a, 김왈준^a, 이승민^a, 유형석^b, 이호영^a, 주승기^b, 김용협^{a,c*}
^a서울대학교 기계항공공학부, ^b항공우주신기술연구소
^c서울대학교 재료공학부

Field Emission Characteristics of Carbon Nanotube-Copper Composite Structures Formed by Composite Plating Method

Woo-Yong Sung^a, Wal-Jun Kim^a, Seung-Min Lee^a, Hyeong-Suk Yoo^b,
 Ho-Young Lee^a, Seung-Ki Joo^b, Yong-Hyup Kim^{a,c*}

^aSchool of Mechanical and Aerospace Engineering and ^cThe Institute of Advanced Aerospace Technology, Seoul National University

San 56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, South Korea

^bSchool of Material Science and Engineering, Seoul National University

San 56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, South Korea

(Received 10 June 2005 ; accepted 8 July 2005)

Abstract

Carbon nanotube-copper composite structures were fabricated using composite plating method and their field emission characteristics were investigated. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) synthesized by chemical vapor deposition were used in the present study. It was revealed that turn-on field was about 3.0 V/ μm with the current density of 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. We observed relatively uniform emission characteristics as well as stable emission current. Carbon nanotube-copper composite plating method is efficient and it has no intrinsic limit on the deposition area. Moreover, it gives strong adhesion between emitters and an electrode. Therefore, we recommend that carbon nanotube-copper composite plating method can be applied to fabricate electron field emitters for large area FEDs and large area vacuum lighting sources.

Keywords : Carbon nanotube-Copper structures, Composite plating, Emitter, Field emission

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 전계방출 구조에 적합한 높은 종횡비를 갖고 있을 뿐만 아니라 물리적, 화학적으로 우수한 성질을 가지고 있으며^{1,2)}, 열전도도가 높고 속이 비어있는 특이한 구조를 가지고 있어 반도체 디바이스, 수소 저장체, 광원 등 여러 분야에 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 FED(field emission display) 분야에서 탄소나노튜브를 전계방출용 팁에 적용하고자 활발한 연구가 진행되고 있다.

탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 전기 방전법(arc discharge), 레이저 증착법(laser ablation), 플라즈마 화학기상증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition), 열화학 기상 증착법(thermal chemical vapor deposition) 등 다양한 방법이 있으나, 공정온도가 고온이고 균일성을 보장하기 어렵기 때문에 대면적 기판에 직접 성장시키기에는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 분말 상태의 탄소나노튜브를 기판에 도포하는 전기영동법^{3,4)}, 스프레이법⁵⁾, 그리고 스크린프린팅법이 개발되었다. 전기영동법은 상온에서 간단한 방법으로 전계방출팁을 형성할 수 있지만, 탄소나노튜브와 전극 사이의 약한 접착성으로 인하여 고전계가 인가

*Corresponding author. E-mail : yongkim@snu.ac.kr

되었을 경우 탄소나노튜브가 쉽게 떨어진다는 단점이 있다⁶⁾. 한편, 스크린프린팅(screen printing)법을 이용하면 대면적화가 용이하지만, 페이스트 내의 잔류가스가 오랜시간에 걸쳐 서서히 방출되기 때문에 신뢰성(수명)에 문제가 있으며, 강한 전계가 인가될 경우 약한 접착력으로 인하여 탄소나노튜브가 떨어져 양극의 형광체에 흡착된다는 단점이 있다⁷⁾.

탄소나노튜브를 기반으로 하는 복합구조물을 도금방법으로 기판에 부착하는 방법으로는 S. Arai 그룹에서 DC(direct current) 도금법을 이용하여 탄소나노파이버-구리 복합도금에 관한 연구를 하고 있으며, 탄소나노파이버의 높은 응집성을 해결하기 위하여 첨가제를 이용하여 탄소나노파이버의 분산성을 증진시킨 후 복합도금을 시도 하고 있다^{8,9)}. 그러나 DC 도금법을 이용하면 표면 불균일도가 높기 때문에 전계방출소자에 적용할 경우 발광의 불균일성이 예상된다.

본 연구에서는 플라즈마 화학기상 증착법에 의해 이미 제조된 고순도의 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube: MWNT)를 이용하여 고주파 펄스가 적용된 탄소나노튜브-구리 복합도금을 수행하였으며, 형성된 탄소나노튜브-구리 복합구조물 에미터의 미세구조를 살펴보고 전계방출특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 탄소나노튜브

본 연구에서는 플라즈마 화학기상 증착법으로 합성된 길이 약 10~50 μm , 직경 약 10~20 nm, 순도 약 97%를 갖는 다중벽 탄소나노튜브 분말을 사용하였다(일진나노텍 제공).

2.2 복합전기도금

탄소나노튜브-구리 복합구조물은 다음과 같은 과정을 거쳐 유리기판 위에 형성되었다. 먼저 유리기판과 구리의 접착성을 향상시키기 위한 접착층으로 크롬박막(30 nm)을 열진공 증착(thermal vacuum evaporation) 방법으로 형성하였고, 크롬박막 위에 열진공 증착 방법으로 구리박막(300 nm)을 형성하였다. 복합도금시 탄소나노튜브의 물리적 충돌로 인한 구리 씨앗층의 손상을 고려하여 열진공증착 구리박막위에 전기도금법으로 2~3 μm 의 구리층을 형성하였다. 전기도금시 열진공증착 구리박막과 도금된 구리층의 접착성을 높이고 전기저항을 줄이기 위하여, 열진공증착 구리박막에 수소와 아르곤의 혼합 가스를 이용한 건식 플라즈마 처리를 하였다¹⁰⁾.

탄소나노튜브-구리 복합도금은 2×2 cm^2 의 면적에 대하여 수행되었다. 탄소나노튜브 분말을 황산, 구리, 황산, 염산, 첨가제의 적정비율로 혼합된 구리 전해액에 넣은 후 교반강도를 증가시켜 탄소나노튜브 분말이 고르게 분산될 수 있도록 하였다. 탄소나노튜브의 물리적인 구동력을 증가시키고 도금 박막의 균일성을 높이기 위하여 고주파 펄스도금을 수행하였다¹¹⁾. 펄스도금은 피크 전류(peak current) 780 mA, duty ratio 60%, 주파수 1000 Hz로 하였다. 탄소나노튜브-구리 복합도금이 종료된 후 표면의 잔류 도금액을 제거하기 위하여 초순수(D.I. water)로 세척하였으며 압축질소를 이용하여 건조 후 저온(40°C)의 오븐(oven) 안에서 충분히 건조시켰다.

복합도금법으로 형성된 탄소나노튜브-구리 복합구조물의 전계방출특성(I-V특성)을 진공챔버 내에서 측정하였다. 양극(anode)으로는 녹색형광체인 ZnS가 도포된 ITO (Indium Tin Oxide) glass를 사용하였다. 전류 측정면적은 2×2 cm^2 이며 양극과 음극사이의 거리는 polyimide foil를 이용하여 320 μm 로 유지하였다.

전압 인가장비로는 Keithley 248 high voltage supply를 사용하였고, 전류는 Keithley multimeter 2000을 사용하여 측정하였다. I-V 측정 실험은 5×10⁻⁷ Torr의 진공챔버 내에서 실험하였으며, Lab view 7.0을 이용하여 전류밀도 값을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브 자체의 형상을 보여주고 있다. 탄소나노튜브는 화학기상증착법으로 제조되었으며, 그림에서 보는 바와 같이 서로 심하게 엉켜 있다.

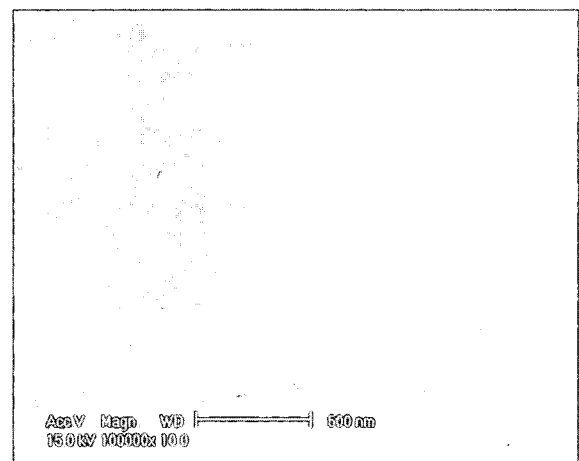
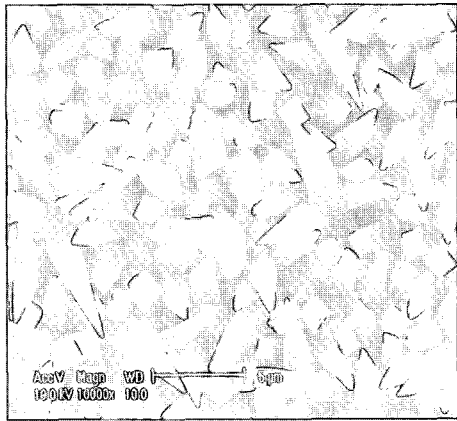
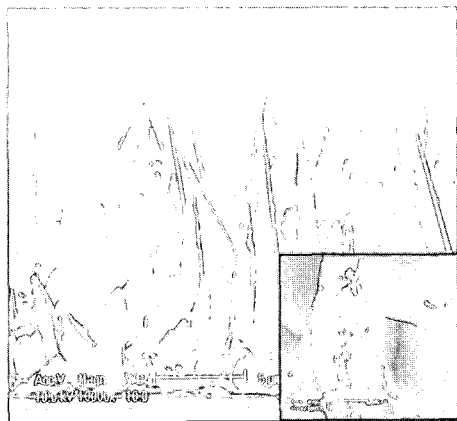


그림 1. 탄소나노튜브 사진.



(a)



(b)

그림 2. 탄소나노튜브-구리 복합도금에 의해 형성된 전계방출팁의 SEM 사진; (a) 표면, (b) 측면.

그림 2는 복합도금으로 형성된 탄소나노튜브-구리 복합구조물의 표면 및 측면 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 구리 도금층의 하부에는 조약돌 모양의 구리 구조물이 있고, 그 위에 뾰족한 형상의 복합구조물이 있는 것을 알 수 있다. 복합구조물은 길이가 약 10 μm , 직경이 상부는 약 30 nm - 하부는 약 1 μm 을 갖는다.

그림에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브-구리 복합구조물은 복합도금에서 인가되는 전기장의 영향으로 인하여 거의 수직으로 배향되는 것을 알 수 있다.

탄소나노튜브와 복합구조물을 비교하면 복합구조물의 직경이 탄소나노튜브의 직경보다 크다는 것을 알 수 있으며, 수직으로 배향된 탄소나노튜브-구리 복합구조물에 전계를 인가할 경우 팁 끝부분에 국부적으로 강한 전계가 인가되어 전자가 쉽게 방출될 수 있을 것으로 생각된다.

그림 3은 진공챔버내에서 복합도금으로 형성된 탄소나노튜브-구리 복합구조물을 0 V에서 2000 V까지 10 V 간격으로 전압을 증가시켰을 때 인가전압

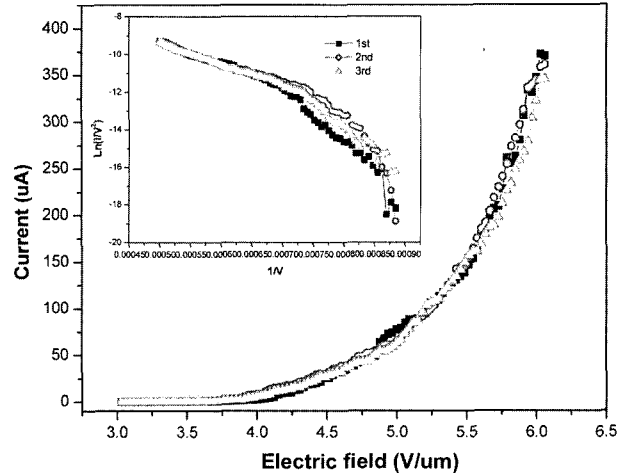


그림 3. 탄소나노튜브-구리 복합구조물의 전류-전압 곡선 및 F-N plot.

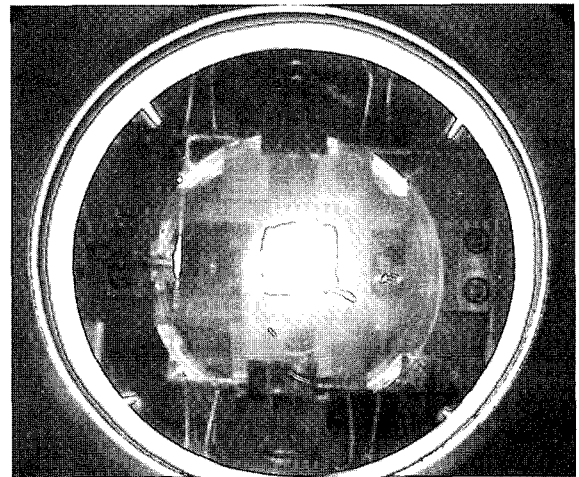


그림 4. 탄소나노튜브-구리 복합구조물의 챔버 내 발광사진.

에 따른 방출전류 관계 곡선(I-V 곡선)과 F-N (Fowler-Nordheim) plot이다.

그림 4는 5×10^{-7} Torr의 진공챔버 내에서 2000 V의 전압을 인가하였을 때의 발광사진이다. $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 면적에서 다소 불균일한 발광이 관찰되었는데, 이는 복합도금과정에서 탄소나노튜브의 강한 응집성으로 교반에 따른 분산이 양호하지 못하기 때문으로 생각된다. 이는 교반강도, 전류밀도, 도금시간 등의 도금변수를 제어하면 해결될 것으로 보인다. 탄소나노튜브의 분산을 돕기 위한 또 다른 방법으로는 초음파 bath를 이용하는 것이다. 초음파 방법을 이용하면 더욱 균일한 탄소나노튜브-구리 복합구조물을 형성할 수 있을 것으로 생각된다.

I-V 곡선을 보면 여러 회의 전계방출실험에서 곡선의 모양이 거의 일정한 것을 알 수 있는데, 이는 안정된 전계방출특성을 보여주는 것이다. Turn-on 전압은 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 을 기준으로 했을 때 $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로

측정되었다. 이러한 결과는 탄소나노튜브를 이용한 다른 연구자들이 얻은 결과와 비슷하며, F-N 곡선에서 직선구간이 존재하는 것으로 보아 방출전류는 F-N 이론을 따르는 전계방출 전류라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

상온 습식공정인 복합도금법을 이용하여 탄소나노튜브-구리 복합구조물을 형성하였고, 이의 전계방출특성을 분석하였다. 복합구조물은 뾰족한 구조를 가지며, turn-on 전압은 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 기준으로 하였을 경우 $3.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이 결과는 이전의 탄소나노튜브를 이용한 연구결과에 상응하는 값이다. 탄소나노튜브-구리 복합도금법은 저온공정이고 잔류가스 방출이 없으며 접착력이 강하다는 장점을 가지고 있으므로 유리기관 사용이 가능하게 하고 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다는 측면에서 매우 고무적이다. 앞으로 복합도금의 여러 변수들을 제어하는 기술이 확립되면 대면적에서 균일한 전계방출특성을 갖는 탄소나노튜브-구리 복합구조물을 형성할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기프론티어연구개발사업인 '나노소재 기술개발 사업단'의 지원(과제번호 : 05K1501-02430)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, 297 (2002) 787.
2. X. Zhang, R. Liu, T. V. Streekumer, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, Richard E. Smalley, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1285.
3. B. Gao, G. Z. Yue, Q. Qiu, Y. Cheng, H. Shimoda, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1770.
4. K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, *J. Phys. D*, 31 (1998) L34.
5. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, A. G. Ramirez, G. P. Kochanski, S. Jin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 593 (2000) 215.
6. W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Kim, M. J. Yun, J. Yun, J. H. Kang, Y. S. Choi, N. S. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 1547.
7. Y. D. Lee, J. A. Lee, S. I. Moon, J. H. Park, J. H. Han, J. E. Yoo, Y. H. Lee, S. Nahm, B. K. Ju, *J. of KIEEME*, 17 (2004) 541.
8. S. Arai, M. Endo, *Electrochem Solid State Lett*, 7 (2004) C25.
9. S. Arai, M. Endo, *Electrochem Commun.*, 5 (2003) 797.
10. J. H. Oh, J. G. Lee, C. M. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, 73 (2002) 227.
11. B. S. Min, W. S. Chung, I. G. Kim, *J. Kor. Inst. Mat. & Mater.*, 40 (2002) 1281.