

질량 분석기에 응용할 수 있는 탄소나노튜브를 이용한 전자방출원 제작

정대중, 윤현중, *정광우, 양상식
 아주대학교 전자공학부, *원광대학교 화학과

Fabrication of CNT(Carbon Nanotubes) Emitter for Mass Spectrometer

D. J. Jeong, H. J. Yoon, *K. W. Jung, and S. S. Yang
 Division of Electronics Engineering, AJOU University, *Wonkwang University

Abstract - We report on the fabrication and field emission of carbon nanotube field emitters for mass spectrometer. Due to its high aspect ratio and mechanical strength, we use vertically aligned multi-wall carbon nanotubes prepared by thermal chemical vapour deposition as cathodes, Electrons emitted from a CNT are to ionize some sample molecules.

We have successfully attained patterned carbon nanotubes grown on two-dimensional 0.7 mm by 0.7 mm Ni square blocks on Si. The emission characteristics show that the field emission initiates at 200 V

1. 서 론

일반적으로 질량 분석법에서 가장 널리 사용하는 이온화 방법인 전자충돌(Electron bombardment)방법은 방출된 전자를 시료 기체 분자와 충돌시켜 분자를 이온화시키는 방법이다. 이러한 전자를 방출시키는 방법에는 열전자방출(Thermionic emission), 2차 전자방출(Secondary emission), 전계방출(Field emission), 광전자 방출(Photoelectric emission) 등이 있다. 이 중, 전계방출 방법은 열전자 방출 방법과 달리 열이 필요하지 않지만 고전압 및 고진공이 필요하다. 또한 기존의 전계방출 방법은 전계방출 팁을 가늘게 만들어야 하는 단점을 가지고 있다. 그러나 기존의 폴리브렌 팁이나 실리콘 팁을 탄소나노튜브로 대체하면 저전압, 저진공에서 작동하는 전자방출원을 만들 수 있고, 가는 팁을 만들 필요가 없다. 기존의 전계방출에 사용된 실리콘 팁은 실리콘을 식각하여 팁을 형성하고 DLC(Diamond-Like Carbon) 박막을 증착하여 제작되었다 [1]. 식각을 통하여 제작된 실리콘 팁은 팁의 말단 부분의 직경을 최대한 작게 만들어내는데 그 한계가 있었다. 실리콘 팁과 달리 탄소나노튜브는 쉽게 성장가능하고 그 직경이 수 nm로 전자방출에 용이하다. 이러한 탄소나노튜브의 뛰어난 전자방출 특성을 이용하여 질량분석기의 이온생성부에서 사용할 수 있는 전자방출원을 제작한다. 기존의 열전자방출 방법을 통한 이온 발생기는 이온화 에너지가 작아 분자를 이온화하는데 어려움이 있었으나 탄소나노튜브를 이용한 전자방출원으로 대체한다면 큰 이온화 에너지를 얻을 수 있을 것이다 [2]. 또, 탄소나노튜브를 이용한 전자방출원을 어레이 타입으로 제작하면 전계가 집중되는 탄소나노튜브의 수를 줄여 보다 큰 이온화 에너지를 가질 수 있을 것으로 기대된다 [3-11].

따라서 본 논문에서는 탄소나노튜브를 이용하여 질량분석기에 응용할 수 있는 전자방출원을 제작한다.

2. 전자방출 및 질량 분석의 원리

그림 1과 같이 진공 챔버에서 원하는 시료의 기체를 주입하고 애노드와 캐소드 사이에 전압을 인가하면 캐소드 말단에 전계가 집중되고 탄소나노튜브의 끝에서 애노드로 전자가 방출된다. 이때 날아가는 전자는 기체상태의 분자와 충돌하게 되고 충돌한 분자는 양이온이 되어 상부기관의 구멍을 통해 배출된다. 통과한 이온은 질량에 따라 이온가속부에서의 비행시간이 달라지고 이를 검출기가 감지하여 질량 분석이 이루어진다.

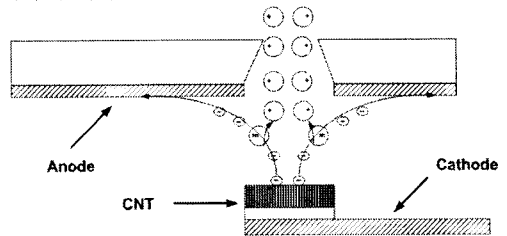


그림 1. 전자방출원의 원리

3. 전자방출원의 구조

전자방출원은 이극관과 삼극관 두 개의 형태로 제작되었다. 그림 2와 같이 전체적인 이극관의 구조는 상·하부기관으로 구성되어 있다. 상부 기관에는 애노드 전극이 있고 애노드 전극 위에 이온이 통과하는 구멍이 있는데 이 구멍은 상부기관을 관통하며 하부 기관의 전자가 방출되는 탄소나노튜브의 전극위에 위치한다. 하부기관은 캐소드 전극이 위치하고 있고 캐소드 전극 위에 니켈이 탄소나노튜브의 성장을 위한 촉매금속으로 도금되어 있고 니켈 촉매위에 탄소나노튜브가 성장되어 있다. 성장된 탄소나노튜브의 직경은 20-30 nm이고, 길이는 5 μm이다.

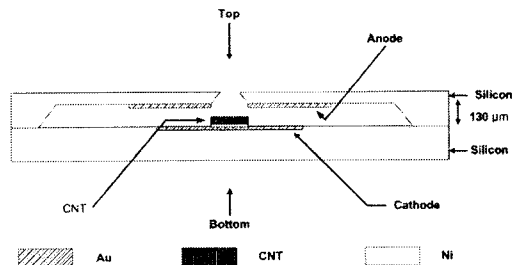


그림 2. 이극관 전자방출원의 구조

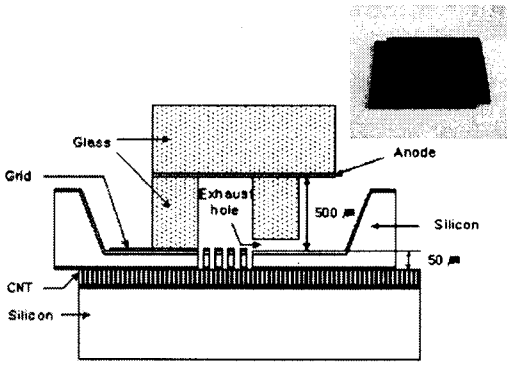


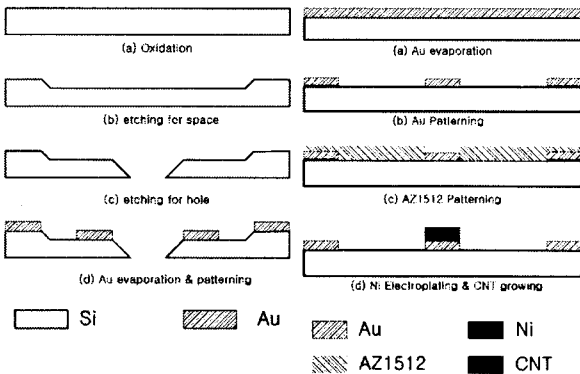
그림 3. 삼극관 전자방출원의 구조

그림 3은 탄소나노튜브를 이용한 삼극관 전자방출원의 구조를 나타낸다. 전자방출원은 탄소나노튜브가 성장된 실리콘 하부기판, 그리드 전극이 형성된 실리콘 중간기판, 애노드가 형성되어 있는 유리 상부기판으로 이루어져 있다. 하부기판에는 탄소나노튜브가 50에서 80 μm 두께로 성장되어 있고, 탄소나노튜브는 중간기판의 식각 구멍을 통해 노출되어 있다. 유리 상부기판은 전자가 통과하는 구멍과 배기 채널이 있는 유리 기판과 전극이 형성되어 있는 유리 기판으로 이루어져 있다.

캐소드인 탄소나노튜브와 애노드인 유리 전극에 전압을 인가하면 노출된 탄소나노튜브의 끝에 전계가 집중되어 전자가 방출된다. 방출된 전자는 그리드를 통해 집중되어 애노드에 도달된다. 탄소나노튜브와 그리드 사이의 간격은 50 μm이고 그리드와 애노드 사이의 간격은 500 μm이다.

4. 전자방출원의 제작

그림 4는 이극관 전자방출원의 제작공정도이다. 전자방출원을 제작하기 위하여 525 μm 두께의 n-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 상부기판은 산화막 성장 후 패터하여 TMAH로 130 μm 깊이를 식각한다. 이것은 애노드와 탄소나노튜브 간격을 주기 위함이다. 이온이 통과할 수 있도록 상부기판에 구멍을 형성하기 위해 TMAH로 식각을 한다. 이 구멍은 생성된 양이온이 방출되기 위한 구멍이다. 두 번에 걸친 습식식각 후 애노드 전극으로 사용하기 위해 크롬과 금을 증착하고 패터한다.



(a) 상부기판 (b) 하부기판

그림 4. 이극관 전자방출원의 제작 공정도

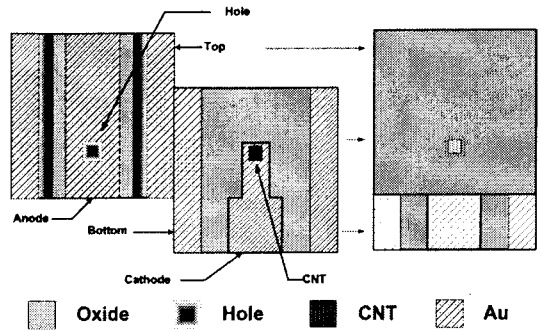
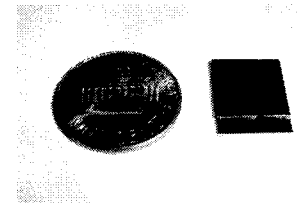


그림 5. 상·하부기판의 조립

하부기판은 크롬과 금을 증착한 후 패터하여 캐소드를 형성하고 PR(photoresist)을 마스크로 하여 니켈을 선택적으로 도금한다. 위 공정에서 사용한 PR은 AZ1512이며 니켈을 도금한 시편은 아세톤으로 PR을 제거하고 메탄올을 이용하여 세척한 후 DI Water로 세정한다. 니켈을 촉매금속으로 하여 5.5 Torr 압력 하에서 Ar 1000 sccm, C₂H₂ 200 sccm 가스를 주입하면서 650°C에서 5분 동안 탄소나노튜브를 성장시킨다. 제작된 상·하부기판을 본딩하여 전자방출원을 완성한다.

그림 5는 제작된 상·하부기판을 조립하는 방법을 나타낸다. 상부기판의 식각된 부분이 탄소나노튜브가 성장된 하부기판과 마주보며 상부기판의 구멍이 하부기판의 탄소나노튜브 위에 위치하도록 접합한다.

그림 6은 제작된 전자방출원의 사진이다. 제작된 소자의 크기는 11 mm × 11 mm이고 두께는 1.5 mm 이다.



(a) 접합전

(b) 접합후

그림 6. 제작된 전자방출원의 사진

그림 7. 삼극관 전자방출원의 제작 공정도

그림 7은 탄소나노튜브를 이용한 삼극관 전자방출원의 제작 공정도이다. 전자방출원을 제작하기 위하여 525 μm 두께의 n-type (100) 실리콘 웨이퍼와 500 μm 두께의 파이렉스 유리를 사용한다. 실리콘 웨이퍼에 0.7 μm 두께의 열산화막을 성장시킨 후, 475 μm 깊이로 식각한다. 그리고 Silicon deep etcher를 이용하여 50 μm 깊이의 구멍을 형성한다. 그리드 전극을 형성하기 위하여 Cr과 Au를 각각 500Å, 3000 Å의 두께로 증착한 후 패터한다. 또 다른 실리콘 웨이퍼에 촉

매 금속으로 사용할 Ti과 Ni을 각각 300 Å, 500 Å의 두께로 증착한다. 촉매 금속을 증착한 후, 열화학기상 증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킨다. 이 때 탄소나노튜브의 두께는 50에서 80 μm 이다. 500 μm 두께의 파이렉스 유리를 10 mm × 10 mm 크기로 다 이싱한 후, EDM(Electro discharge machining)을 통해 지름 1 mm 크기의 구멍을 제작한다. 이 때, 진공 배기 채널을 형성하기 위하여 기다란 모양의 전극을 이용하여 EDM을 수행한다. EDM을 통해 형성된 채널의 폭은 300 μm이고 깊이는 70에서 100 μm이다. 제작한 유리 기판 위에 Cr/Au를 증착한 또 다른 유리 기판을 에폭시로 본딩하여 유리 상부기판을 완성한다. 최종적으로 실리콘 하부기판, 중간기판, 유리 상부기판을 에폭시로 본딩하여 전자방출원을 완성한다. 전자방출원의 전체 크기는 20 mm × 20 mm 이다.

5. 전자방출 특성 실험 및 고찰

전자방출특성 실험은 그림 8과 같이 애노드와 캐소드 이외에 그리드가 추가된 삼극관 구조의 전자방출원으로 수행되었다. 제작된 전자방출원의 전자방출특성을 시험하기 위하여 진공 챔버(10^{-7} Torr)에 넣고 탄소나노튜브가 있는 캐소드와 애노드 유리 기판 사이에 전압을 인가한다. 이 때, 그리드에 pico ammeter를 연결하여 캐소드에서 애노드로 지나가는 전자 전류의 일부를 측정한다. 그리드에서 측정된 전류는 그림 9와 같다. 200 V를 인가했을 때, 방출된 전자의 전류는 0.9 pA이고 1000 V를 인가했을 때, 방출된 전자의 전류는 3.4 pA이다.

일반적으로 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 촉매 금속은 스퍼터를 통하여 증착하거나 액상의 촉매금속의 도포를 통해 형성시켰으나 이러한 기존의 방법과 달리 본 논문에서는 촉매금속을 전기도금에 의해서 형성하였다. 전기도금을 선택한 이유는 촉매금속의 패턴을 용이하게 하여 탄소나노튜브가 성장될 부분의 패턴을 쉽게 구현할 수 있기 때문이다. 그림 10은 이극관 구조의 전자방출원에서 캐소드 전극 위에 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 그림 11의 탄소나노튜브의 단면 사진으로부터 성장된 탄소나노튜브의 길이가 약 5 μm 임을 알 수 있다.

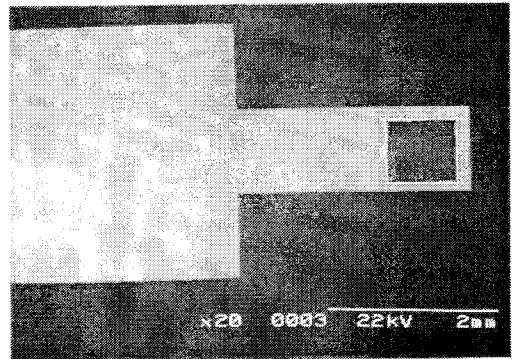
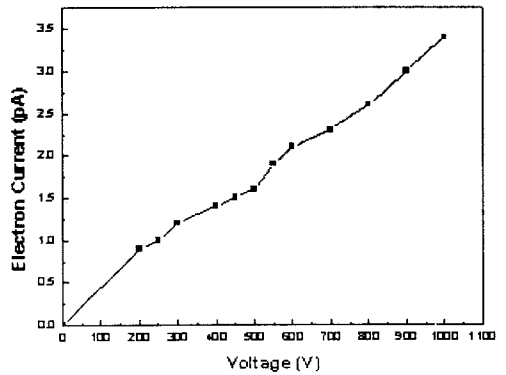


그림 10. 캐소드에 성장된 탄소나노튜브

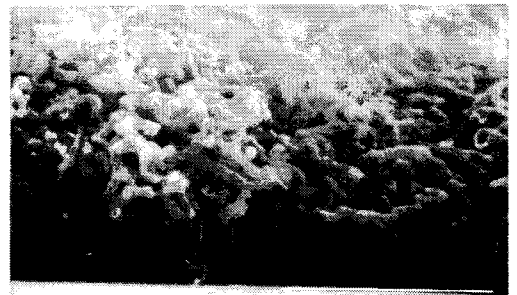


그림 11. 탄소나노튜브 단면의 SEM 사진

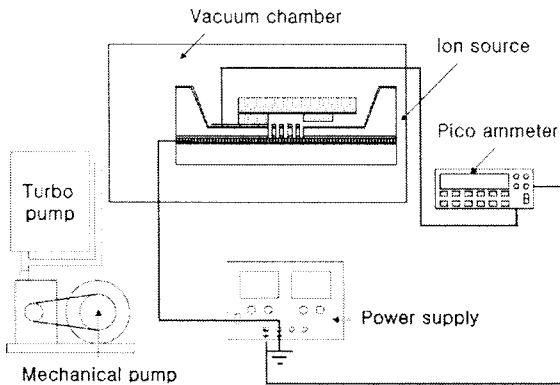


그림 8. 전자방출 실험 장치도

그림 9. 인가된 전압에 따른 방출된 전류

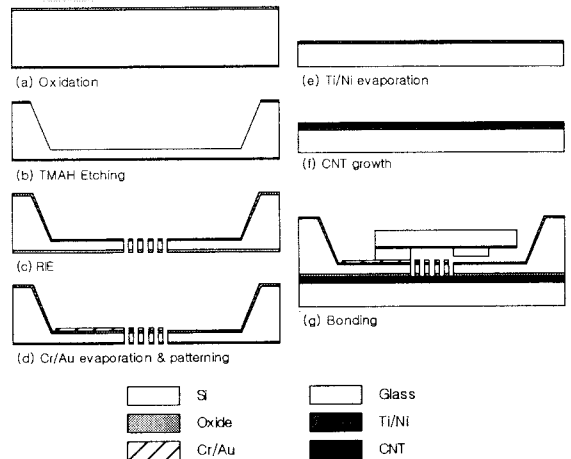


그림 11. 탄소나노튜브 단면의 SEM 사진

6. 결 론

탄소나노튜브의 기하학적 특성에 기인한 탁월한 전자 방출특성을 이용하여 질량 분석기의 이온발생기에 응용할 수 있는 전자방출원을 제작하였다. 제작된 전자방출원의 특성실험을 통하여 전자가 방출되는 것을 확인하였다. 향후 이극관 구조의 전자방출특성 및 이온화 실험을 수행하고 애노드의 구멍에서 방출된 이온을 가속하여 양이온의 비행시간차에 의해 질량을 분석할 수 있는 질량 분석기를 제작할 예정이다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. H. Jung, B. K. Ju, Y. H. Lee, M. H. Oh, J. Jang, "Improvement Of Electron Emission Stability of Mo-tip Feas By DLC Coating," *Information Display, Proceedings of the Fourth Asian Symposium* pp.149-152
- [2] H. J. Yoon, J. H. Kim, E. S. Choi, S. S. Yang, K. W. Jung, "Fabrication of a novel micro time-of-flight mass spectrometer," *Sensors and Actuators A*, Vol. 97-98, pp. 441-447, 2002. 6.
- [3] I. T. Han, H. J. Kim, Y. J. Park, N. Lee, J. E. Jang, J. W. Kim, J. E. Jung, J. M. Kim, "Fabrication and characterization of gated field emitter arrays with self-aligned carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition," *Applied physics letters*, v.81 no.11, pp.2070-2072, 2002.
- [4] G. S. Choi, K. H. Son, D. J. Kim, "Fabrication of high performance carbon nanotube field emitters," *Microelectronic engineering*, v.66 no.1/4, pp.206-212, 2003.
- [5] J. E. Jung, Y. W. Jin, J. H. Choi, Y. J. Park, T. Y. Ko, D. S. Chung, J. W. Kim, J. E. Jang, "Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays," *Physica. B, Condensed matter*, v. 323 no.1/4. pp.71-77, 2002.
- [6] W. D. Zhang, J. T. L. Thong, W. C. Tjiu, L. M. Gan, "Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes patterns by chemical vapor deposition for field emitters," *Diamond and related materials*, v.11 no.9, pp.1638-1642, 2002.
- [7] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, "Field emission from nanotube bundle emitters at low fields," *Applied physics letters*, v.70 no.24, pp.3308-3 310, 1997.
- [8] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, H. Yamakawa, "Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters," *Applied physics letters*, v.76 no.13, pp.1776-1778, 2000.
- [9] J. T. L. Thong, C. H. Oon, W. K. Eng, W. D. Zhang, L. M. Gan, "High-current field emission from a vertically aligned carbon nanotube field emitter array," *Applied physics letters*, v.79 no.17, pp.2811-2813, 2001.
- [10] J. H. Huang, S. P. Chen, C. C. Chuang, I. N. Lin, C. H. Tsai, "Electron emitters synthesized by selected area deposition of carbon nanotubes on silicon substrates," *Diamond and related materials*, v.12 no.3, pp.481-485, 2003.
- [11] W. D. Zhang, J. T. L. Thong, W. C. Tjiu, L. M. Gan, "Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes patterns by chemical vapor deposition for field emitters," *Diamond and related materials*, v.11 no.9, pp.1638-1642, 2002.