

탄소나노튜브 전극에 의한 진공 방전 특성의 평가

김현진, 이상훈, 김성진
경남대학교 전자전기공학부

Electrical discharge properties in vacuum by carbon nanotube electrodes

Hyun-Jin Kim, Sang-Hoon Lee, and Seong-Jeen Kim
Kyungnam University

Abstract

Recently, carbon nanotubes(CNTs) have been demonstrated to possess remarkable mechanical and electronic properties, in particular, for field emission applications. Its high aspect ratio and extremely small diameter, hollowness, together with high mechanical strength and high chemical stability, are advantages for use in field emitter. In this paper, we demonstrate electrical discharge properties from carbon nanotube cathode electrodes to use as an emitter electrode of vacuum gauges. Vertically aligned $2 \times 2 \text{mm}^2$ CNT arrays on the silicon substrate were synthesized by the thermal CVD method on Fe catalytic metal, and a glass patterning by the sand blast method and the silicon/glass anodic bonding processes were applied to make samples with 2 electrodes. The field emission was examined under the vacuum range of 10^{-3} Torr.

Key Words : carbon nanotubes vacuum field emission

1. 서 론

탄소나노튜브가 이론적으로는 아주 뛰어난 전기적, 기계적 성질을 보임에도 불구하고, 나노시스템이 갖는 복잡성, 다양성, 미세성 등으로 인하여 지금까지의 연구의 비중은 탄소나노튜브의 구조 및 형태 제어, 공정기술의 개발 및 합성[1-2]등의 기초 과학적인 면이 많았던 반면에, 응용 연구는 일부 제한적으로 이루어져 왔다.

또한 응용 분야중에서도 전기적으로 반도체 성질 보다는, 높은 도전성을 이용한 전극재료에 관한 연구가 많은 편이며, 현재 연구 관심 분야로는 탄소나노튜브의 팁(tip)구조를 이용한 전계방출 에미터(emitter)전극[3-4], 수소 저장성을 이용한 2차 전지, 단일 전자 트랜지스터를 비롯한 극소형 소자들을 꼽을 수 있다. 세계적으로 시장규모가 큰 평판 디스플레이 분야가 여전히 주된 응용 연구의 대상이며, 국내외적으로 전자전계 방출현상을 이용한

디스플레이 소자인 FED(field emission display)와 VFD (vacuum fluorescent display)의 전극 재료로 활용 연구가 지속적으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 새로운 응용분야로서 진공게이지의 전극으로써 활용을 모색하기 위해 진공도에 따른 전계방출 특성에 대해 연구하고자 한다. 이를 위해 2개의 전극을 갖는 소자를 제작하였다. 전자방출을 위한 음극은 탄소나노튜브를 이용하였으며, 두 전극을 절연시키기 위해 모래분 사법으로 가공한 유리를 사용하였으며, 최종적으로 실리콘전극과 유리사이를 양극 접합시켜 완성하였다. 그리고 전계방출특성은 진공도가 10^{-3} Torr이하에서 최대 1kV의 직류전압을 인가하여 측정하였다.

2. 실험

전계방출 특성을 측정하기 위해 제작할 소자의

구조는 양극, 절연층 역할을 하는 스페이서층 및 탄소나노튜브의 음극으로 3부분으로 구성된다. 탄소나노튜브 전극은 n⁺형의 실리콘 기판 위에 점착성(adhesion)을 높이기 위해 티타늄(Ti)을 100nm 정도로 증착한 후에 Fe 금속 촉매제를 두께 10nm 정도로 전자빔 증착법으로 입히고, 패터닝 후에 열화학증착(thermal CVD)법으로 850℃ 온도에서 탄소나노튜브를 합성시킨다.

한편 두 전극(양극과 음극)사이에는 절연내력이 우수하고, 기계적 강도가 높은 파이렉스 유리를 스페이서층으로 놓는다. 파이렉스 유리는 공기가 순환될 수 있도록 가공해야 하는데, 이 경우 실리콘 공정에서 패터 마스크를 이용하는 것처럼 먼저 마스크를 제작한다. 본 연구에서 유리의 가공 형태는 방전 전압을 통하기 위해 중앙부를 관통시키고, 외부 공기가 자유롭게 순환할 수 있도록 사방의 측면이 V자 형태로 예칭한다. 이러한 미세한 유리 가공은 모래 분사(sand blast)방법으로 가능하며, 마치 MEMS 소자를 제작할 때 실리콘을 이방성 에칭시키는 것처럼 유리의 에칭 방향이 일정하기 때문에 V자 홈으로 가공된다.

최종적으로 실리콘-유리 본딩 기술을 이용하여 음극, 스페이서, 양극(p⁺형의 실리콘 기판을 이용)의 3부분을 결합시켜 완성한다. 참고로 실리콘-유리 본딩은 유리속의 이동 알칼리 금속 이온들에 의해 300 ~ 500℃의 낮은 온도에서 양극접합법으로 본딩할 수 있다.

완성된 소자의 크기는 두께가 약 500μm인 4인치 실리콘 웨이퍼를 기준으로 제작할 경우, 두께가 약 1.5 mm정도가 되며, 소자의 단면 구조와 외형도는 그림 1 및 2와 같다. 그림 2의 외형도에서 보는 바와 같이 V자 형태로 절삭된 유리사이의 틈을 통해 내부 공기가 순환됨으로써 챔버내의 진공상태가 동일하게 소자의 내부에도 유지된다.

진공도에 따른 전계방출 특성을 측정하기 위해 진공챔버내에 제작한 시료를 놓고 피드쓰루(feed through)를 통해 외부 전압을 인가하여 나타나는 전계 방출 전류를 측정하였다. 한편 진공챔버의 진공도 측정은 Granville-Phillips사의 피라니 게이지를 사용하였다.

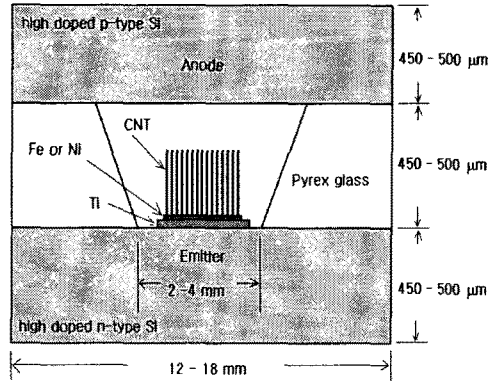


그림 1. 완성된 소자의 단면도

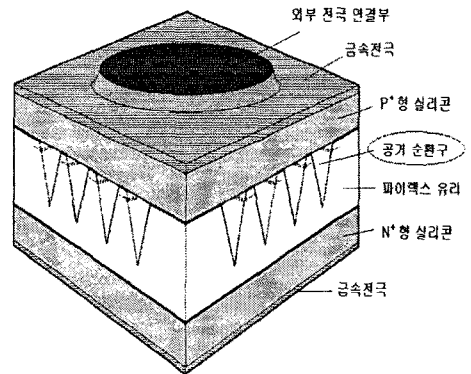


그림 2. 외형도

3. 결과 및 고찰

그림 3은 열화학증착법으로 850℃에서 아세틸렌(C₂H₂)가스를 주입하여 10분간 합성한 탄소나노튜브의 SEM사진결과이다. 수직으로 배열된 다중벽 탄소나노튜브 구조로서 길이는 약 10μm 정도로 나타났다. 패터닝에 형성된 탄소나노튜브의 형태는 저밀도의 탄소나노튜브가 성장되었다.

본 연구에서는 진공도에 따른 탄소나노튜브 전극의 방전특성을 평가하기 위해 1kV전압이하에서 전계 방출에 의해 흐르는 전류의 크기를 측정하였다. 기체공간사이에 두 전극으로부터 전압을 인가하면 초기의 낮은 전압 영역에서는 암전류(dark current)가 흐른다. 즉 암전류는 방전공간에 존재하

는 극히 미약한 수의 공간 전자가 있어서 이들이 가속을 받고 중성기체를 전리하여 이온이 가속되는 미세전류가 흐르는 영역이다. 여기서 좀더 전압을 높이게 되면 음극(cathode)의 표면으로 가속된 이온에 의하여 음극 표면으로부터 이차 전자가 방출되어 이들이 방전공간으로 가속되면서 중성기체를 이온화하고 전자와 이온이 증식되어 발산하는 전류가 흐르게 된다. 그림4는 진공도에 따른 전계방출 전류특성을 측정한 결과이다. 상대적으로 고진공인 2.5×10^{-3} Torr에서는 1000V를 인가하여도 미약한 암전류 성분만이 관측된 반면에, 7.0×10^{-2} Torr에서는 약 520V부터 충돌 전리현상에 의해 전류가 급증한 현상이 보이기 시작하였다. 이러한 결과는 온도가 일정한 기체에 대해 평등전계내의 방전 개시 전압이 공간내의 기압(p)과 전극간의 거리(d)의 곱인 pd의 함수로 나타난다는 파센의 법칙에 의해서도 진공도에 따라 방전개시 전압의 변화는 확인되고 있다.

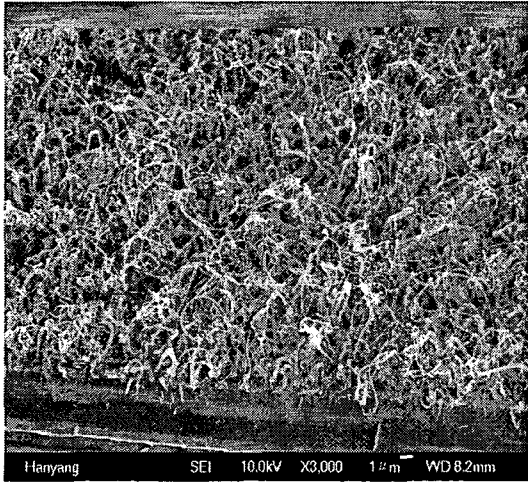


그림 3. CNT의 SEM사진

한편 전계 방출된 전류 밀도는 식(1)과 같이 Fowler-Nordheim (F-N)방정식으로 나타낼 수 있다.

$$J = a \frac{F^2}{\Phi} \exp\left(-b \frac{\Phi^{3/2}}{F}\right) \quad (1)$$

여기에서 J는 전류밀도, F는 팁 주위에 형성된 전

계의 세기, Φ 는 팁의 일함수이며 a와 b는 거의 상수이다. 즉 일함수가 감소하고, 전계가 증가할수록 전계방출 전류는 증가한다. 또한 $\log(I/V^2)$ 와 $1/V$ 간의 관계가 직선으로 표현되면, 이를 통하여 전계방출에 의한 터널링 전류임을 확인할 수 있게 된다. 그림 5는 앞서 그림4에서 얻은 7.0×10^{-2} Torr의 진공도에서 500 ~ 700V사이의 전압이 인가되었을 때 $\log(I/V^2)$ 와 $10^4/V$ 사이의 관계를 나타낸 결과이다. 일반적으로 F-N곡선은 수십 μA 이상의 전류가 흐를 때 얻어진다. 본 실험에서는 소자의 손상을 막기 위해 최대 1mA이하로 전류를 제한하여 측정하였다.

일반적으로 방전현상은 전극에 손상을 일으킬 수 있기 때문에, 전극 재료의 열-화학-기계적 내구성의 평가가 필요하다. 그림 6은 2.5×10^{-3} Torr의 진공도에서 고전압을 인가하여 탄소나노튜브 전극의 열화(wear-out)특성을 측정한 결과이다. 24시간동안 1kV의 전압을 인가하여 측정한 결과, 전류는 650 μA 에서 거의 변화가 없었으며, 시간이 지나갈수록 전류가 작아지는 현상이 나타났다. 이는 고전계에서도 탄소나노튜브의 물리적-화학적 안정성이 유지됨을 알 수 있으며, 전류가 작아지는 이유는 표면에 흡착된 가스 분자에 의한 공간 전하의 점진적인 감소에 기인하는 것으로 추정된다.

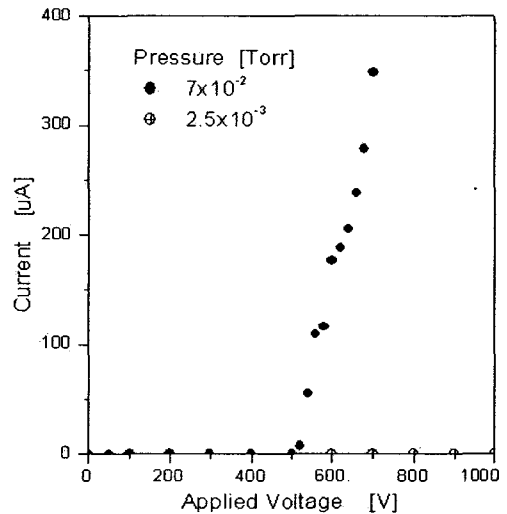


그림 4. 진공도에 따른 전계방출 특성의 의존성

4. 결론

고진공에서 탄소나노튜브의 용융 온도는 약 2800℃로서, 전극재료로서 널리 사용되고 있는 Mo의 용융온도(2620℃)보다 높으며, 또한 전계방출 특성이 탄소나노튜브인 경우 1~3V/μm의 턴온 전압을 갖는 것에 비해 Mo-팁 전극인 경우는 50~100V/μm로 높기 때문에 상대적으로 저전압에서 전계방출을 실현할 수 있는 잇점을 갖고 있다. 따라서 탄소나노튜브는 최근에 전계방출 전극재료로서 관심을 보여왔다.

본 연구에서는 진공센서로 응용할 목적으로 10^{-2} ~ 10^{-3} Torr의 진공도에서 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 평가하였다. 즉 진공도에 따라 전계방출 개시 전압의 변화를 확인할 수 있었으며, 장시간 수명시간 검사에서도 큰 변화가 없는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 전계방출 소자의 실제적인 응용을 위해서는 좀더 안정된 전계방출 특성을 얻는 것이 중요하기 때문에 추가적인 실험이 필요하다.

감사의 글

전자빔 증착법으로 Fe 촉매금속을 성장시켜준 Osaka Prefecture University의 전자물리공학과 Nakayama 교수에게 감사드리며, 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R05-2003-000-11165-0)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, p.56, 1991
- [2] W. Zhang, J. Thong, W. Tiju and L. Gan, "Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes patterns by chemical vapor deposition for field emitters", *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, p.1638, 2002
- [3] P.G. Collins, A. Zettl, "A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 1969, 1996
- [4] W. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte, "A carbon nanotube field-emission electron source", *Science*, Vol. 270, p.1179, 1995

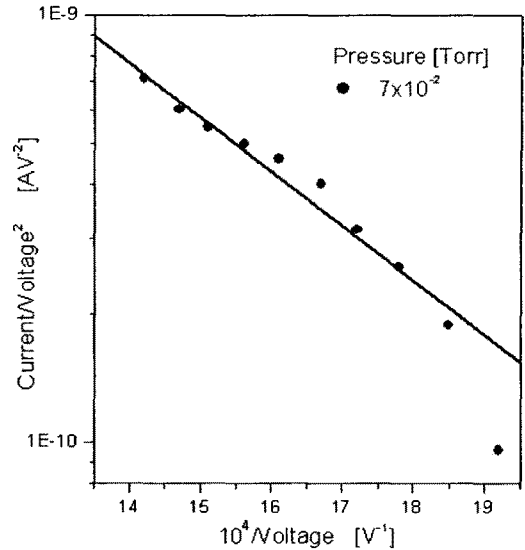


그림 5. F-N 곡선

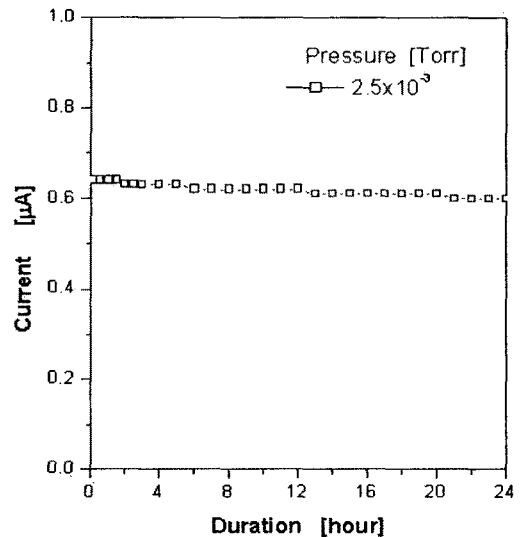


그림 6. 열화현상 평가