

티타늄 카바이드가 코팅된 탄소나노튜브 미세팁 이미터의 전계방출 특성 분석

김영광, 김종필, 박창균, 박진석  
 한양대학교 전자전기제어계측 공학과

Characterization of microtip emitters based on titanium carbide-coated carbon nanotubes

Young-Kwang Kim, Jong-pil Kim, Chang-Kyun Park, Jin-Seok Park  
 Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, HanYang University

**Abstract** - Thin films (< 30 nm) of titanium carbide (TiC) are coated on carbon nanotubes (CNTs), which are directly grown on nano-sized (~ 500 nm in diameter) conical-type tungsten (W) tips, by employing an inductively coupled plasma-chemical vapor deposition (ICP-CVD) technique. Any modification in structural properties (such as length to diameter ratio, crystal quality, and growth behavior) of CNTs due to TiC-coating has been monitored by using high-resolution TEM, field-emission SEM, and Raman spectroscopy. Driving voltage for obtaining the same level of emission current in CNTs-emitter is significantly reduced by TiC-coating. It is also worthy of being noted that the degradation of emission current due to prolonged operation (up to 30 h) is remarkably suppressed by TiC-coating.

1. 서 론

최근에 암의 조기진단을 포함한 생체진단을 위하여 고해상도의 x-선 영상장치의 개발이 요구되고 있는데, 이를 위한 x-선 발생 전자 원으로서 기존의 열전자 음극(thermionic cathode)을 이용한 경우에는 시간해상도(temporal resolution)의 제한, 짧은 수명, 고가의 운영비용, 소형화의 한계 등의 문제점을 가지고 있는 반면에[1], CNT를 이용하는 경우에는 낮은 동작온도, 빠른 응답속도, 장비의 소형화 등이 가능할 것으로 기대되고 있다[2]. 또한 x-선원의 크기가 작아질수록 공간분해능이 높은 x-선 영상을 얻을 수 있는데, 고 분해능의 x-선 영상을 구현하기 위해서 최근 CNT를  $\mu\text{m}$  혹은 그 이하의 직경을 갖는 매우 날카로운 팁(tip) 형태의 기관에 직접 성장시켜 전자빔(electron beam)의 방출면적을 가능한 줄이려는 연구가 시도되고 있다[3]. 그러나 기관과 성장된 CNT의 접착력 약화 및 높은 구동전압에 따른 열 발생 등으로 인한 급격한 전류 밀도(current density)의 감소 및 짧은 수명 등의 문제 해결이 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수백 nm 크기의 원추형 텅스텐(W) 기관 위에 ICP-CVD방식으로 CNT를 직접 성장하고, 그 위에 전기적 열적 전도성이 크고, 높은 용해점과 강도를 가지며, 낮은 일함수(~3eV)를 가지고 있는 TiC(titanium carbide)막을 얇게 증착하여 미세팁 전자방출 소자를 제작하였다. 제작된 소자의 특성을 기존 소자들의 특성과 비교하여 분석하였으며, 이를 TiC 막의 두께 변화에 따른 CNT의 구조적 물성 변화와 연계하여 설명하였다.

2. 본 론

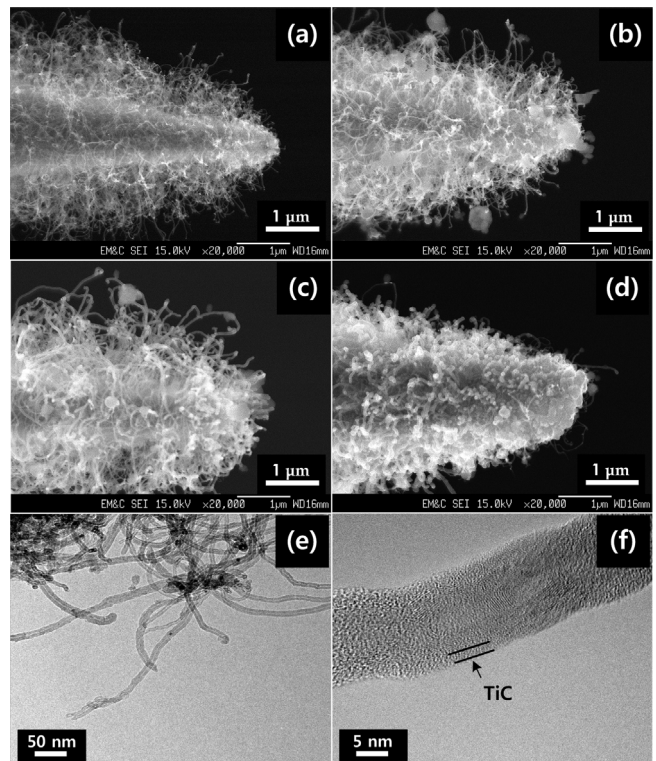
2.1 실험방법

본 연구에서 CNT 성장의 기관으로 사용된 금속팁은 전기화학식각 방법을 이용하여 2mol/L의 KOH 수용액 안에서  $250\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 텅스텐-와이어(W-wire)와 백금(Pt) 전극 사이에 3V(DC)를 인가하여 팁 끝 부분의 직경이 약 500nm인 원추형(conical-type) 텅스텐-팁(W-tip)을 제작하였다. CNT 성장 시 촉매금속이 텅스텐 팁 안으로 확산 되는 현상을 방지하고 CNT와 기관과의 접착력 향상을 위하여 완충박막을 증착하였다. CNT 성장을 위해 7nm 두께의 Ni 촉매를 증착한 후, ICP-CVD 방법을 이용하여 400mTorr ( $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3 = 200/125$ ), 700 °C에서 RF전력 200W를 인가하여 10분간 성장시켰다[4]. 성장된 CNT 위에 TiC막을 증착하기 전에 먼저, CNT를 He 분위기에서 700°C, 약 10분간 열처리한 후, 마크네트론 스퍼터를 이용하여 2mTorr, DC 전력 150W 및 상온의 기관온도에서 5nm, 15nm, 30nm 두께의 Ti 박막을 각각 증착하였다. TiC의 합성은 ICP-CVD 장치를 사용하여 4.5 Torr ( $\text{He}:\text{C}_2\text{H}_2 = 500:125$ ), 700°C 등의 조건에서 3분간 합성하여 형성하였다. TiC 막의 형성 여부는 HR-TEM 및 라만 분광법 이용하여 분석하였고, 제작된 CNT 기반 미세팁 이미터들의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A)를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하였다. 측정 시 팁 끝과 양극과의 거리와 진공

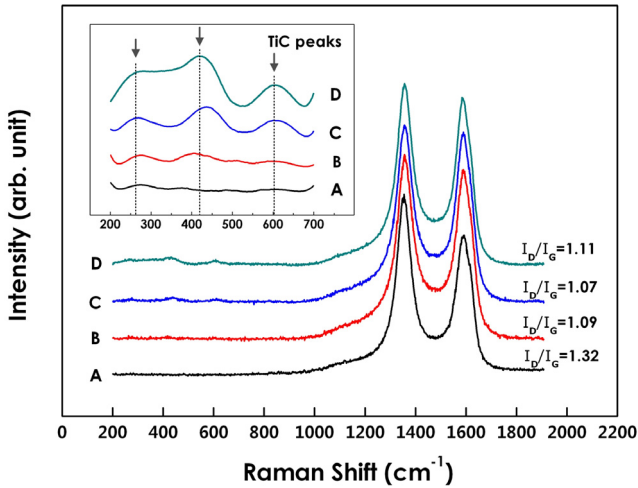
도는 각각  $250\mu\text{m} \times 10^{-8}\text{Torr}$ 이었다. 또한, 제작된 이미터의 장시간 동작에 따른 소자 특성의 안정성(stability) 평가를 위하여 일정한 방출전류를 발생시키는 구동전압을 고정된 채 30시간동안 소자에 전압을 인가하고 1시간마다 방출전류의 변화를 기록하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 W-팁 위에 성장된 CNT(그림1의 (a)) 및 각각 5nm, 15nm, 30nm의 두께의 Ti박막을 증착한 후 동일한 조건에서 TiC막을 합성한 경우의 CNT(그림1의 (b), (c), (d))에 대한 FE-SEM 영상을 비교한 것으로서, TiC막 공정을 수행한 이후에도 미세팁의 형태는 거의 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다. 그러나 CNT의 길이 및 굵기를 정량적으로 산출하면, TiC 형성 이후에 차이가 발생함을 알 수 있다. TiC막이 없는 CNT의 길이는 산출대상의 25%~75% 정도가 약  $1.5\sim 20\mu\text{m}$ 범위에 분포하고, 직경의 경우  $10\sim 15\text{nm}$  범위에 분포하였다. TiC가 코팅된 경우에는 Ti의 두께가 5nm, 15nm, 30nm로 증가할수록 CNT의 평균 직경이 각각 25nm, 41nm, 62nm로 증가하였고, 반면에 평균길이는 Ti의 두께가 5nm로 상대적으로 얇은 경우에는 큰 변화가 없었지만, 15nm, 30nm로 두꺼운 경우에는 각각  $1.5\mu\text{m}$ ,  $0.9\mu\text{m}$ 로 감소하였다. 이는 TiC 합성 이전 단계에서 Ti 박막을 스퍼터링에 의해 증착할 때 발생하는 열과 플라즈마에 의해 CNT의 길이가 감소하고[5], Ti의 증착에 의해 CNT의 직경이 증가하기 때문이라 사료된다. 즉 이결과는 TiC코팅에 의해 CNT의 구조적 중형비가 다고 감소하였음을 의미한다. 그림1의 (e), (f)는 5nm 두께의 Ti를 이용한 TiC가 코팅된 CNT의 HR-TEM사진이며,



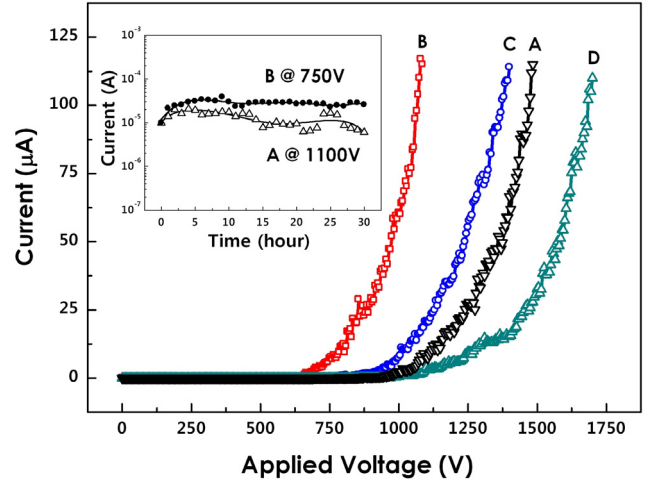
<그림 1> As-grown CNT(a) 및 TiC-coated CNT(Ti의 두께: (b) 5nm, (c) 15nm, (d) 30nm)의 FE-SEM 사진 및 HR-TEM 사진((e), (f), Ti의 두께 5nm)



**<그림 2> As-grown CNT(A)와 TiC-coated CNT(Ti)의 두께: B\_5nm, C\_15nm, D\_30nm)의 라만 스펙트럼 및  $I_D/I_G$  강도비**

CNT 위에 형성된 TiC막은 비정질(amorphous) 구조를 가지며, CNT 위에 전체적으로 균일하여 형성되었음을 알 수 있었다. 본 연구에서 직접 성장된 CNT 위에 TiC 코팅에 따른 CNT의 결정성 변화 및 TiC막 형성 여부 등을 분석하기 위하여 라만 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 그림 2에 정리하였다. 일반적으로 CNT의 Raman 피크(peak)는 주요하게  $1580\text{cm}^{-1}$  부근에서 결정화된 흑연피크, 즉 CNT의 해당하는 G-피크와  $1350\text{cm}^{-1}$  부근에서 탄소질 불순물의 형태를 나타내는 D-피크가 나타난다. D-피크의 강도가 증가하면 시료 내 결정화되지 않은 탄소가 증가하고, 탄소결정 크기가 감소한다. 따라서 이 두 피크의 강도 비를 이용하여 CNT의 결정성을 평가할 수 있으며, 강도 비가 작을수록 CNT의 결정성은 향상된다[6]. 본 연구의 경우 TiC를 코팅하지 않은 CNT의 경우 CNT의  $I_D/I_G$ 의 크기가 약 1.32였던 것에 비하여 TiC가 코팅된 CNT의 시료들의 경우에는 약 1.07~1.1범위로서 CNT의 결정성이 좋아졌음을 알 수 있다. 이러한 TiC코팅에 따른 CNT의 결정성 향상은 Ti막 증착 전 수행하는  $700^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리하는 과정에서 비정질의 탄소 불순물이 제거되어 CNT의 결정성이 향상된 것으로 사료된다. 실제로 TiC를 코팅하지 않은 CNT시료의 경우에  $I_D/I_G$ 의 크기가 1.09로 TiC를 코팅한 CNT의 시편과 거의 유사한 정도의 결정성 향상 결과가 나타났다. 또한, TiC막의 형성을 확인하기 위하여 그림2의 라만 스펙트럼에서  $200\sim 700\text{cm}^{-1}$ 영역을 확대하여 TiC가 코팅되지 않은 CNT와 Ti의 두께별로 코팅된 CNT의 라만 피크를 비교하여, 그림2에 삽입하였다. 삽입된 그림에서 볼 수 있는  $260\text{cm}^{-1}$ ,  $420\text{cm}^{-1}$ ,  $605\text{cm}^{-1}$  부근에서의 라만 피크는 상입적으로 사용되는 TiC분말에서 나타나는 피크와 일치한다[7]. 라만 분석만으로는 TiC의 정확한 화학량론적인 구성은 확인할 수 없지만 증착된 Ti의 두께가 두꺼울수록 라만 스펙트럼에서 검출된 TiC피크의 강도가 증가하고 있다는 것은 CNT위에 얇은 TiC막이 형성되었음을 의미한다.

그림3은 TiC가 코팅된 CNT 이미터의 전류-전압 특성 측정 결과를 Ti두께에 따라 나타낸 것이고, 이를 TiC가 코팅되지 않은 CNT 이미터의 특성과 비교하였다. 동일한 방출전류를 도달하기 위한 구동전압의 크기가 TiC가 코팅되지 않은 CNT 이미터에 비하여 5nm 및 15nm 두께의 Ti막을 이용하여 합성한 TiC가 코팅된 CNT 이미터의 경우 현저히 감소하였음을 알 수 있다. 그림1에서 TiC의 코팅 후 CNT의 중형비가 감소하였음을 보인 바 있으며, 이는 전자방출의 중요한 요소인 전계방출 향상인자(field-enhancement factor)가 작아졌음을 의미한다. 따라서 전계방출 향상인자의 열화에도 불구하고 그림3과 같이 TiC가 코팅된 (Ti = 5nm, 15nm) CNT 이미터의 전계방출특성이 향상된 이유는, CNT의 일함수(work function, 약 5eV(흑연상))에 비하여 더 낮은 일함수를 갖는 TiC(약 3eV)를 코팅함에 따라 CNT 이미터의 유효일함수(effective work function)가 낮아졌기 때문이라 사료된다. 30nm 두께의 Ti막을 이용하여 합성된 TiC가 코팅된 CNT 이미터의 경우에는 TiC가 코팅되지 않은 CNT 이미터에 비해 전계방출특성이 오히려 더 좋지 않게 나타났는데, 이는 코팅막 두께의 증가에 따른 터널링 확률의 저하 및 중형비 감소에 의한 전계방출 향상인자의 감소효과 등에 기인한 현상이라 사료된다. CNT 이미터가 고분해능 x-선 영상장치의 미세집속(micro-focus) 전자원으로 사용되기 위해 현실적으로 극복해야 하는 제한요소는 높은 구동전압 인계, 장시간 구동 등에 따른 CNT의 구조적 변화 및 성능저하, 기관과의 접촉력 약화에 의한 이미터의 파괴 등이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 CNT 이미터와 TiC가 코팅된(Ti, 5nm) CNT 이미터에



**<그림 3> As-grown CNT(A)와 TiC-coated CNT(Ti)의 두께: B\_5nm, C\_15nm, D\_30nm)의 전류-전압 특성 및 안정성 평가**

대하여 30시간 동안의 장시간 전압인가에 따른 전계방출특성 변화를 각각 측정하여 비교하였다. 평균방출전류 감소율은 TiC를 코팅하지 않은 CNT 이미터의 경우 약 70%인 것에 비하여 TiC(Ti, 5nm)가 코팅된 CNT 이미터의 경우는 약 15%로써 매우 우수한 안정성을 나타내었다. 이는 TiC 코팅막의 높은 용해점과, 강도 또한 산화 저항력에 의해 장시간 구동에 따른 CNT의 열화를 억제하였기 때문이라 사료된다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 나노크기를 갖는 원추형 형태의 텅스텐 팁 위에 CNT를 직접성장 시킨 후, 그 위에 TiC를 코팅한 미세팁 이미터를 제작하였다. TiC 코팅 후 CNT의 중형비 감소에도 불구하고 우수한 전계방출 특성이 나타난 것은 낮은 일함수를 갖는 TiC를 코팅함에 따라 결과적으로 CNT 이미터의 유효 일함수가 낮아졌기 때문이라 사료된다. 이러한 전계방출 특성 향상과 더불어 TiC 코팅막의 CNT에 대한 보호효과에 의해 30시간의 장시간 구동전압 인가에 따른 방출전류의 열화도 기존의 CNT에 비하여 TiC가 코팅된 CNT 이미터의 경우 현저히 억제되는 결과가 도출되었다. 결론적으로, 본 연구에서 제시한 TiC가 코팅된 CNT 이미터의 전계방출 특성 및 안정성 평가 결과는 미세집속에 의한 고해상도 x-선 영상의 구현 시 매우 이상적인 전자방출소자로 활용될 수 있을 것이라 기대된다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Z. Liu, J. Zhang, G. Yang, Y. Cheng, O. Zhou, and J. Lu, "Development of a carbon nanotube based microfocus x-ray tube with single focusing electrode", *Rev. Sci. Instrum.*, 77, 054302, 2006.
- [2] 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.
- [3] M. Mann, K. B. K. Teo, W. I. Milne, and T. Tessner, "Direct growth of multi-walled carbon nanotubes on sharp tips for electron microscopy" *World Scientific*, 1/1, 5, 2006.
- [4] C. K. Park, J. P. Kim, S. J. Yun, Y. K. Kim, W. Kim, J. U. Kim, and J. S. Park, "Field emission properties of carbon nanotubes grown on a submicron-sized tungsten tip in terms of various buffer layers" *Diamond Relat. Mater.*, "in press", 2008.
- [5] B. Yan, K. Qian, Y. Zhang, and D. Xu, "Effect of argon plasma treating on surface morphology and gas ionization property of carbon nanotubes" *Physica E*, 28, 88, 2005.
- [6] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev, Y. Sato, J. Backstrom, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, "Raman spectroscopy and field-emission properties of CVD-grown carbon-nanotube films", *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*, 73/4, 409-418, 2001.
- [7] A. K. Chaddha, J. D. Parson, and G. B. Kruaval, "Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling" *Appl. Phys. Lett.*, 66/6, 760, 1995.