

탄소나노튜브를 이용한 텅스텐 나노팁 전계방출기 제작

박창균, **김종필**, 김영광, 박진석
 한양대학교 전자전기제어계측공학과

Fabrication of a nano-sized conical-type tungsten field-emitter based on carbon nanotubes

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

Abstract - Submicron-sized conical-type tungsten(W) field-emitters based on carbon nanotubes(CNTs) are fabricated with the configuration of CNTs/catalyst(Ni)/buffer(Al/Ni/TiN)/W-tip. This study focuses on elucidating how the Al/Ni/TiN stacked buffer layer affects the structural properties of CNTs and the electron-emission characteristics of CNT-emitters. Field-emission scanning electron microscopy(FESEM), high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM), and x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) are used to monitor the nanostructures, surface morphologies, chemical bonds of all the catalysts and CNTs grown. The crystalline structure of CNTs is also characterized by Raman spectroscopy. Furthermore, the measurement of field-emission characteristics for the field-emitters fabricated shows that the emitter using the Al/Ni/TiN stacked buffer reveals the excellent performances.

1. 서 론

기존의 열전자 음극(thermionic cathode)선을 사용한 x-선 이미징 장치는 시간해상도(temporal resolution)의 제한, 짧은 수명(lifetime)과 고가의 운영비용(operating cost) 및 소형화의 한계 등의 문제점을 가지고 있는 반면, CNT를 이용한 냉음극(cold cathode)선을 사용하는 방식은 낮은 동작 온도, 빠른 응답속도, 장비의 소형화 등 열전자 음극선을 사용했을 경우 나타나는 문제점을 극복할 수 있다[1]. 최근 방출되는 전자빔(electron beam)의 이미턴스(emittance)를 최소화 시켜 공간분해능이 높은 x-선 영상을 얻기 위해 다양한 기판위에 CNT를 성장시키는 기술이 보고되고 있다[2]. 그러나 미세 집속된(microfocused) 전자빔을 방출하는 CNT의 전계방출 특성은 CNT의 직경, 길이 및 물성과 기판과의 접착력 등에 따라 크게 좌우된다. 특히 나노 크기(nano-sized)를 갖는 기판을 이용할 경우, 기판과 CNT의 접착력은 전자원의 전계방출 개시 전압, 최고 방출전류, 신뢰성 및 수명에 영향을 끼치는 가장 중요한 인자다[3]. 하지만 이러한 연구는 매우 미흡한 실정이며, CNT를 이용한 전계방출기의 대 전류(high current) 진공 소자 응용분야의 상업화에 큰 문제점으로 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 세계 최초로 실질적인 미세집속용 전자원 개발을 위해 나노크기를 갖는 원뿔형 텅스텐 팁 위에 다층의 완충막을 증착시킨 후, CNT를 성장시켜 구조적 물성 및 전계방출 특성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

나노크기를 갖는 전자원 제작을 위해 2mol/L 수산화칼륨(KOH) 수용액 안에 백금(Pt) 전극과 250 μ m 직경을 갖는 텅스텐 와이어(wire) 양단에 직류 3V를 인가하여 전기식각 후, 팁 끝이 300~450nm의 직경을 갖는 원뿔형 텅스텐 팁을 제작하였다. CNT 성장 시 촉매금속이 텅스텐 팁 안으로 확산되는 현상을 방지하고, CNT와 텅스텐 팁과의 접착력 향상을 위해 마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN(40nm), Ni(35nm), Al(5nm)을 순서대로 증착하였다. CNT 성장을 위해 7nm의 두께를 갖는 Ni 촉매를 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착한 후, 나노 크기를 갖는 Ni 입자 형성을 위해 NH₃ 플라즈마를 이용하여 Ni 박막 표면을 10분간 식각 처리한 후, ICP-CVD 방법을 이용하여 400mTorr (C₂H₂/NH₃=200/125), 700 °C에서 RF전력 200W를 인가하여 10분간 성장시켰다.

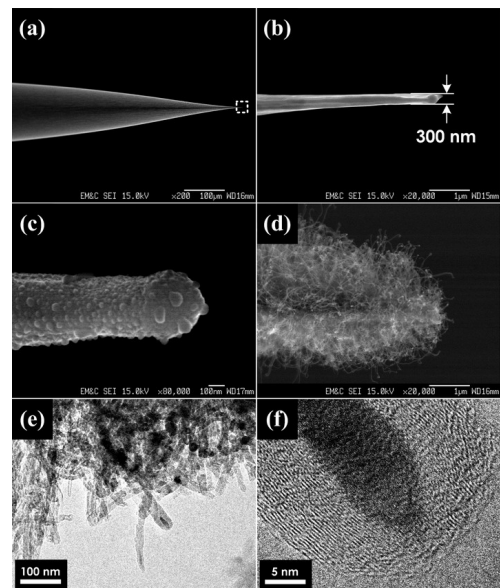
성장된 CNT의 표면영상과 미세구조는 주사전자현미경(FESEM, JSM-6330F, JEOL)과 고해상도 투과전자현미경(HRTEM, JEM-2100, JEOL)을 통해 분석하였다. 또한 Raman 분광법(Raman spectroscopy, T64000, Jobin Yvon)을 이용하여 탄소구조 및 결정성을 분석하였으며,

Al 완충막이 접착력과 전계방출 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 x-선 광전 분광(XPS, Sigma Probe, ThermoVG) 분석을 수행하였다. 마지막으로 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전계방출 특성을 분석하기 위하여 고전압 공급기(Keithley 248)와 미세전류 측정기(Keithley 6517A)를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하였고, Fowler-Nordheim 식을 이용하여 이를 도식화 한 후, CNT의 구조적 물성이 전계방출 특성에 미치는 상관관계를 도출하였다. 측정 시 팁 끝과 양극과의 거리와 진공도는 각각 250 μ m과 5 $\times 10^{-8}$ Torr이었다. 또한 전자공간분포를 측정하기 위해 양극에 전자가 충돌하여 발생하는 형광 빛을 CCD(charge coupled device)로 측정 후 이미지를 분석하여 전자공간분포를 계산하였다. 마지막으로 텅스텐 이미터와 양극 양단에 600V를 인가 후, 30시간 동안 전자방출을 시킨 후, 전자방출 안정성(stability)과 전자공간분포 변화를 분석하였다.

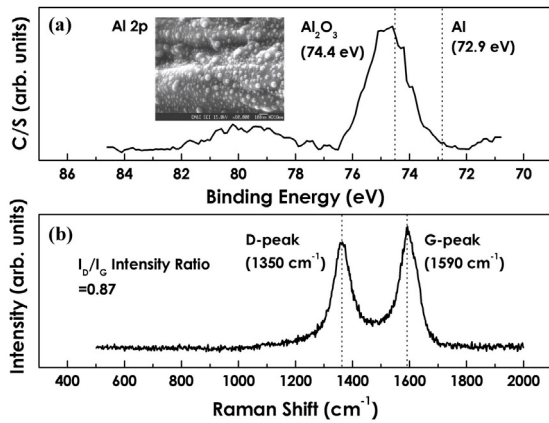
2.2 결과 및 고찰

그림1의 (a)와 (b)는 전기식각된 텅스텐 팁의 FESEM 사진이며, 식각된 텅스텐 팁의 끝부분의 직경은 약 300nm이었다. 식각된 텅스텐 팁 위에 다층 완충막(Ai/Ni/TiN)과 Ni 촉매 박막 증착 후, NH₃ 플라즈마를 이용한 식각 공정 후 형성된 Ni 나노입자와 성장공정을 통하여 형성된 CNT의 FESEM 사진을 그림1의 (c)와 (d)에 각각 나타내었다. Ni 나노입자의 평균 크기는 33.15nm이었으며, 성장된 CNT의 평균 직경과 길이는 각각 28nm와 1.6 μ m이었다. 그림1의 (e)와 (f)는 성장된 CNT의 HRTEM 사진이며, 팁 끝 부분에 결정질의 흑연면 안으로 촉매금속이 포함되어 있는 팁 성장 모델(tip-driven growth model)을 따르는 것을 알 수 있었다.

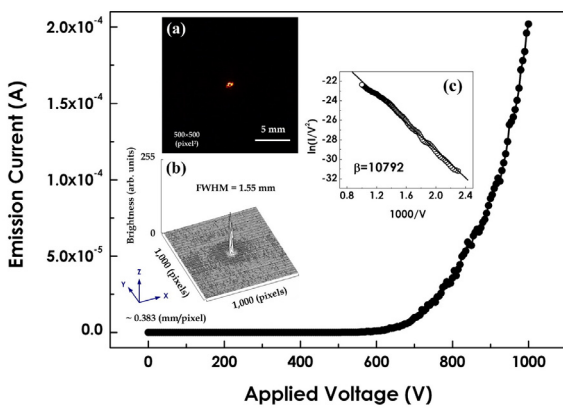
그림2의 (a)는 그림1의 (c)에 나타난 바와 같이 Ni 촉매금속의 플라즈마 전처리 후 XPS 분석을 통한 Al 2p 결합상태(binding state)를 나타내었다. Al 2p 결합에너지(binding energy)[4]가 metallic Al(72.9eV)에서 Al₂O₃ (74.4eV)로 이동한 이유는 전처리시 강력한 플라즈마의 이온 충격(ion bombardment)과 고온의 열로 인하여 Al 완충막이 CVD 반응로의



〈그림 1〉 (a) 전기식각된 텅스텐 팁의 FESEM 사진과 (b) 팁 끝부분의 확대 사진. (c) 다층 완충막 위에 증착된 Ni 촉매금속 박막의 플라즈마 처리 후 FESEM 표면사진과 (d) CNT 성장 후 사진. (e) 성장된 CNT의 HRTEM 사진과 (f) CNT 팁 끝부분의 확대사진



〈그림 2〉 (a) 전처리된 Ni 나노입자의 Al 2p 결합상태의 XPS 스펙트럼과 삽입된 FESEM 표면사진 및 (b) 성장된 CNT의 Raman 스펙트럼과 I_D/I_G 강도비

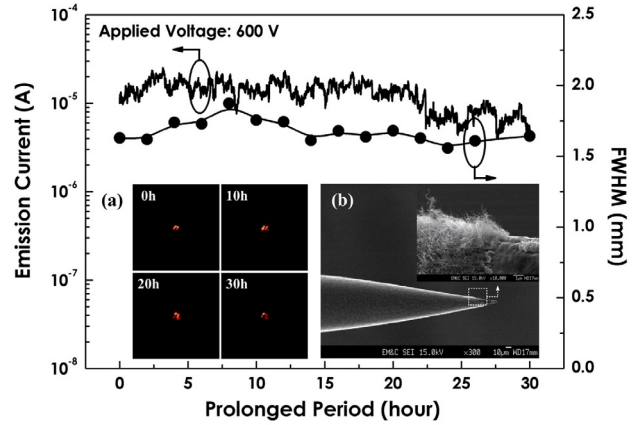


〈그림 3〉 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전류-전압 특성. (a) 형광이미지, (b) 전자공간분포 및 반가폭, (c) F-N plot

잔류가스(residual gas)와 반응하여 산화 되었고[5], 이러한 Al_2O_3 는 매우 안정된 상태의 물질이고, CNT와 텅스텐 팁과의 접착력을 증진시키는 것으로 사료된다. 그림2의 (d)는 성장된 CNT의 결정성을 분석하기 Raman 분광법을 수행하였다. CNT의 Raman 피크(peak)는 주요하게 $1580cm^{-1}$ 의 부근에서 전형적으로 결정화된 흑연 피크(G-peak)와 $1350cm^{-1}$ 의 부근에서 비정질 탄소 등의 탄소질 불순물 형태를 나타내는 피크(D-peak)가 나타난다. 또한 이 두 피크의 강도비(intensity ratio, I_D/I_G)를 이용하여 탄소 나노튜브의 결정성을 평가하는데, I_D/I_G 강도비가 작으면 작을수록 탄소 나노튜브의 결정성은 향상된다. 본 연구에서 성장된 CNT 또한 전형적인 Raman 피크를 나타내었고, I_D/I_G 강도비가 0.87로 상대적으로 낮아 결정성이 우수함을 알 수 있었다.

그림3은 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전계방출 특성을 방출된 전류-전압 특성곡선으로 나타내었고, 그에 따른 전자공간분포를 (a)와 (b)에 정리하였으며, (c)에 Fowler-Nordheim(F-N) 그래프($\ln(I/V^2)$ vs. $1000/V$)를 삽입하였다. 그림3의 (c)에서 알 수 있듯, CNT에 의한 전자방출이 터널링(tunneling)에 의하여 이루어졌고, 고전압 인가된 경우에서도 F-N plot의 변화가 없는 것으로 보아 잔류기체에서 이온화된 기체가 CNT 표면의 흡착 등으로 인하여 방출전류의 제한(limitation) 혹은 억제(suppression) 현상이 나타나지 않았음을 알 수 있었다. 또한 CNT의 일함수(work function)를 흑연 또는 C60(5eV)와 같다고 가정할 후, F-N 그래프로부터 전계방출 향상인자(field enhancement factor, β)를 계산하였다. 임계전압(threshold voltage, V_{th})과 최대 전류(I_{max})는 각각 방출전류가 $0.1\mu A$ 에 도달했을 때와 인가전압이 1.0kV일 때, 흐르는 전류로 정의하였다. 그림3의 결과와 같이 다층 완충막이 증착된 텅스텐 팁의 전계방출 특성($V_{th}=2.08V/\mu m$, $I_{max}=202\mu A$)은 매우 우수함을 알 수 있었다.

CNT를 기반으로 하는 나노크기를 갖는 전자원의 실질적인 제약점은 큰 전류가 이미터에 흐를 때, CNT와 바로 밑에 있는 층과의 접착력 약화로 인한 성능저하와 이미터의 파괴이다. 따라서 본 연구에서는 장시간(30h)에 걸쳐 CNT가 코팅된 텅스텐 이미터의 방출 전류의 안정성(stability)을 실험하였다. 그림4는 텅스텐 팁과 양극사이에 600V의 전압을 인가 한 후, 30시간 동안 방출 전류의 변화와 전자공간분포를 계산하여 반가폭의 변화를 정리하였다. 방출전류는 $25\mu A$ 에서 $4\mu A$ 로 감소되었지만, 평균 $13\mu A$ 를 유지하였다. 또한 양극에 발생된 형광이미지의 평균 반가폭은 1.67mm이었으며, 큰 변화는 없었다. 그러나 그림4의 (c)에서 알 수



〈그림 4〉 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 시간에 따른 방출전류와 반가폭(FWHM)의 변화. (a) 시간에 따른 형광이미지와 (b) 측정 후 팁 끝의 FESEM 사진

있듯, 30시간 동안 전자빔을 방출 후 텅스텐 팁 끝으로부터 $30\mu m$ 정도 CNT가 벗겨졌지만, 많은 CNT가 팁 끝에 존재함을 알 수 있었고, 기존 연구에 비해 향상된 결과였다[6]. 만약, 게이트(gate) 전극과 전자빔 집속장치를 추가한다면, 장시간 전자빔의 방출에 따른 전류와 반가폭의 변화를 줄일 수 있고, 보다 낮은 전압 구동을 통하여 CNT의 벗겨짐 현상을 방지 할 수 있을 것으로 사료된다.

상기한 결과와 같이 나노크기를 갖는 텅스텐 팁 위에 CNT를 코팅한 이미터가 우수한 전계방출 특성을 가질 수 있었던 것은 CNT와 텅스텐 팁 사이의 다층으로 구성된 완충막($Al/Ni/TiN$)의 역할이 컸기 때문으로 사료된다. Drop-off 방식으로 식각된 텅스텐 팁을 TiN을 이용하여 CNT 성장시 촉매가 텅스텐 팁 안으로 확산되는 것을 방지하였고, 두꺼운 Ni 완충막을 이용하여 CNT 성장시 탄소 이온 혹은 라디칼(radical)의 벌크확산(bulk diffusion)을 유도하여 CNT와의 접착력을 향상 시켰을 것으로 고려된다. 또한 다층 완충막의 가장 윗부분에 있는 Al 층은 NH_3 플라즈마 전처리시 생성되는 Ni 입자들의 이동(migration)과 응집(aggregation)을 억제하여 나노 크기를 갖게 만들어 CNT 성장을 원활히 해주고, 그때 생성되는 Al_2O_3 는 매우 안정된 물질로 큰 전류 방출시 CNT와 텅스텐 팁 사이의 강력한 접착층 역할을 수행하는 것으로 사료된다.

3. 결론

본 연구에서는 고해상도용 x-선 장치의 구현을 위해 나노크기를 갖는 원뿔 형태의 텅스텐 팁위에 다층의 완충막을 증착시킨 후, ICP-CVD 방법으로 직접 성장시킨 CNT의 구조적 물성과 전계방출 특성을 평가하였다. FESEM, HRTEM, XPS 및 Raman 분석을 통해 결정성이 우수한 CNT가 나노크기를 갖는 텅스텐 팁 위에 성장되었음을 알 수 있었고, 전계방출 특성에서도 기존 연구들에 비해 뛰어난 성능을 나타냄을 알 수 있었다. 특히, 다층의 완충막을 이용하여 30시간의 안정성 실험에서도 뛰어난 결과를 도출하였다. 이러한 결과를 토대로 향후 제작된 나노크기의 전자원을 x-선 장치에 직접 장착하여 고해상도 이미지를 얻을 수 있는 x-선 장치의 시연 연구를 진행할 계획이다.

[참고 문헌]

- [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] M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, and V. Filip, "Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Optimization of growth parameters", *J. Appl. Phys.*, 90, 1529, 2001.
- [3] J. Robertson, "Growth of nanotubes for electronics", *Materials Today*, 10, 36, 2007.
- [4] J. F. Moulder, W. F. Stickle, and P. E. Sobol, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., USA, 1995.
- [5] K. Y. Lee, S. I. Honda, M. Katayama, T. Miyake, K. Himuro, and K. Oura, "Vertically aligned growth of carbon nanotubes with long length and high density", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23(4), 1450, 2005.
- [6] C. K. Park, J. P. Kim, S. J. Yun, S. H. Lee, and J. S. Park, "Field emission properties of carbon nanotubes grown on a conical tungsten tip for the application of a microfocus x-ray tube", *Thin Solid Films*, 516, 304, 2007.