

습식공정으로 형성된 구리산화물 나노와이어의 전계방출특성 향상

성우용^a, 김왈준^a, 이승민^a, 이호영^a, 박경호^b, 이순일^b, 김용협^{a*}

^a서울대학교 기계항공공학부, ^b아주대학교 분자과학기술학과

Enhancement of Field Emission Characteristics of CuO Nanowires Formed by Wet Chemical Process

Woo-Yong Sung^a, Wal-Jun Kim^a, Seung-Min Lee^a, Ho-Young Lee^a,
 Kyung-Ho Park^b, Soonil Lee^b, Yong-Hyup Kim^{a*}

^aSchool of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University
 San 56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, South Korea

^bDepartment of Molecular Science and Technology, Ajou University
 Suwon 442-749, South Korea

(Received 18 November 2004 ; accepted 15 December 2004)

Abstract

Vertically-aligned and uniformly-distributed CuO nanowires were formed on copper-coated Si substrates by wet chemical process, immersing them in a hot alkaline solution. The effects of hydrogen plasma treatment on the field emission characteristics of CuO nanowires were investigated. It was found that hydrogen plasma treatment enhanced the field emission properties of CuO nanowires by showing a decrease in turn-on voltage, and an increase in emission current density, and stability of current-voltage curves. However, the excessive hydrogen plasma treatment made the I-V curves unstable. It was confirmed by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis that hydrogen plasma treatment deoxidized CuO nanowires, thereby the work function of the nanowires decreased from 4.35 eV (CuO) to 4.1 eV (Cu). It is thought that the decrease in the work function enhanced the field emission characteristics. It is well-known that the lower the work function, the better the field emission characteristics. The results suggest that the hydrogen plasma treatment is very effective in achieving enhanced field emission properties of the CuO nanowires, and there may exist an optimal hydrogen plasma treatment condition.

Keywords : Nanowire, CuO, Field emission, Hydrogen plasma treatment

1. 서 론

1991년 NEC의 부설 연구소의 Iijima박사에 의해 발견된 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 특이한 구조와 성질로 인하여 여러 분야에 응용이 기대되고 있다¹⁾. 최근에는 FED(Field Emission Display) 분야에서 CNT를 전계방출용 팁(emitter)으로 사용하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

전계방출용 팁으로 응용하기 위해서는 CNT를 대면적의 유리기판에 균일하게 형성할 수 있는 기술

이 필요하다. 유리 기판으로는 소다라임 유리가 적합한데, 소다라임 유리에 CNT를 직접 성장시키기 위해서는 소다라임 유리의 연화점인 550°C 이하에서 CNT를 성장시켜야만 한다. CNT를 550°C 이하의 저온에서 성장시킬 경우, 결함이 많이 발생하여 우수한 특성의 CNT가 얻어지지 않는다고 알려져 있다. 따라서, 최근에는 고온에서 형성한 CNT를 비이클과 섞어 만든 페이스트를 이용하여 대면적의 유리기판에 균일하게 CNT를 도포하려는 연구가 진행되고 있다. 그러나, 이 방법을 이용할 경우 CNT의 수직성이 보장되지 않는 점과 음극기판과 도포된 CNT와의 접착력 약화로 인하여 고전압 인가시

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

CNT가 음극으로부터 분리, 양극의 형광체에 흡착되는 점 등의 여러 문제점이 있다²⁾. 이러한 문제점으로 인하여 CNT 대신에 ZnO와 같은 금속산화물 나노와이어를 전계방출용 팁으로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다^{3,4)}.

전계방출현상은 고체에 강한 전기장이 인가될 때 고체 내의 전자가 고체 밖으로 터널링하여 방출되는 현상이다. 일반적인 고체에서 전계방출이 일어나기 위해서는 $3\sim 7 \times 10^7$ V/cm 정도의 전기장이 필요한데, 이는 매우 큰 값이다. 따라서 인가전기장을 낮추기 위한 연구가 다음과 같은 두 가지 큰 방향에서 이루어졌다. 하나는 전계방출팁(emitter tip)의 반경을 줄여 팁에서의 전계방출향상인자(field enhancement factor)를 증가시킴으로서 국부적인 전기장 세기를 증가시키는 방법이고, 다른 하나는 전계방출 재료(emitter materials)의 일함수를 낮추는 방법이다. 전계방출팁의 반경을 줄이기 위해서는 전계방출팁을 뾰족하게 만드는 것이 관건이다. 초기에는 실리콘 또는 몰리브덴 등의 금속박막을 증착하여 뾰족한 전계방출팁을 만드는 연구가 이루어졌다⁵⁻⁷⁾. 그러나 식각과 증착방법으로 팁의 반경을 작게 만드는 데에 한계가 있어 높은 전압을 인가해야 했고, 이 때문에 수명과 안정성에 큰 문제가 있었다. 그 후 탄소박막 또는 탄소박막을 코팅한 금속팁을 전계방출용팁으로 이용하기 위한 연구가 있었지만⁸⁾ 만족할만한 결과를 얻지는 못하였다.

본 연구에서는 100°C 이하의 저온 습식공정을 이용하여 구리산화물 나노와이어를 형성한 후 전계방출 특성을 향상시키기 위하여 수소 플라즈마를 처리하였고, 그 효과를 체계적으로 고찰하였다. 구리산화물 나노와이어는 저온의 습식공정을 이용하여 형성하기 때문에 소다라임 유리기판을 사용하는데 전혀 문제가 없을 뿐 아니라 자기조립 나노공정(self-assembly nano-process)을 이용하기 때문에 공정 수가 적을 뿐 아니라 공정이 쉽고 간단하다는 장점이 있다.

2. 실험방법

2.1 구리산화물 나노와이어의 형성

구리 산화물 나노와이어는 다음과 같은 과정을 거쳐 실리콘 웨이퍼 기판 위에 형성되었다. 먼저 실리콘 웨이퍼 위에 구리의 접착성을 향상시키기 위한 접착층으로 크롬박막(50 nm)을 열증착(thermal evaporation) 방법으로 형성하였고, 그 위에 같은 방법으로 구리박막(200 nm)을 형성하였다. 이후 구리박막을 씨앗층으로 하여 전기도금을 수행하였으며,

도금변수를 조정하여 구리 도금층의 표면거칠기를 증가시켰다.

구리 도금층 표면에 붙어있는 유기물들을 제거하기 위하여 아세톤에 담귀 20분 동안 초음파 세척기로 세척하였고, 세척한 시편을 건조시킨 후 곧바로 전처리 표면활성화제(상품명 Activan #2)에 약 10초 동안 담귀 자연 산화막을 제거하였다. 그 후 초순수에서 세척하여 구리박막에 잔류하는 표면활성화제를 제거한 후, 압축 질소를 불어서 충분히 건조시켰다. 이렇게 전처리한 구리박막을 곧바로 초순수 400 ml에 NaClO₂ 64 g, NaOH 4 g을 용해시킨 70°C 저온의 알칼리용액에 5분 동안 담귀 구리산화물 나노와이어를 성장시켰다⁹⁾. 나노와이어 형성 후에는 초순수로 충분히 세척한 후 압축 질소로 물기를 제거하고 저온의 오븐 안에서 충분히 건조시켰다.

2.2 수소 플라즈마 처리

구리 도금층 위에 성장시킨 구리산화물 나노와이어에 수소 플라즈마를 처리하기 위하여 RIE (Reactive Ion Etching) 장비를 사용하였다(그림 1). 플라즈마 처리 조건은 표 1에 나타내었다.

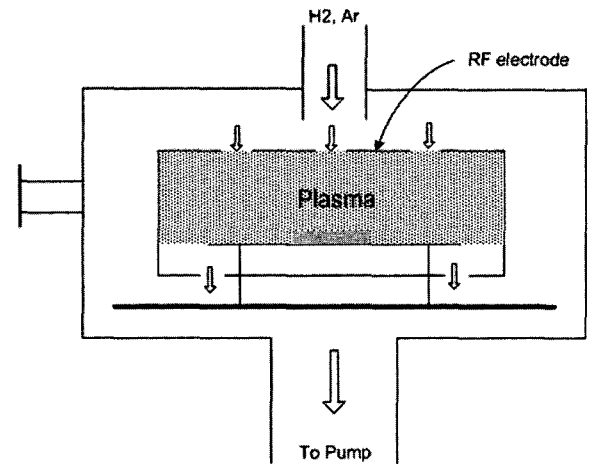


Fig. 1. Schematic diagram of RIE equipment.

Table 1. Plasma treatment condition

종류	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
처리시간	0 min	5 min	10 min	15 min
처리 조건	H2: 11 sccm, Working Pressure: 20 mtorr Power: 50 W			

2.3 I-V 특성측정

구리산화물 나노와이어의 전계방출특성(I-V 특성)을 측정하기 위하여 양극(anode)으로는 ITO(Indum

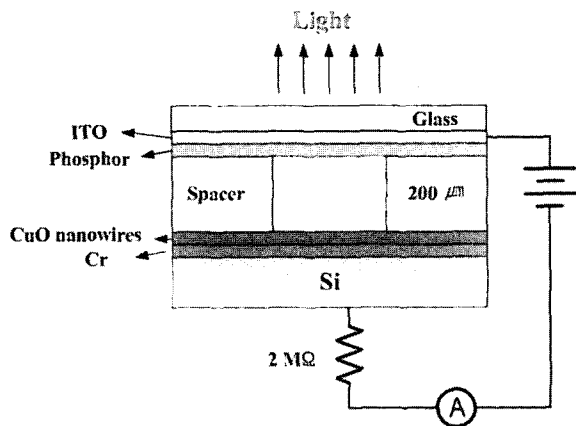


Fig. 2. Schematic diagram of I-V measurement system.

Tin Oxide) glass를 사용하였다. 전류 측정 면적은 6 mm 지름의 원이고, 양극과 음극사이의 거리는 polyimide foil를 이용하여 200 μm로 유지하였다.

전계방출특성을 분석하기 위한 장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다. 전압인가장비로는 Keithley 248 high voltage supply를 사용하였고, 전류의 양을 측정하기 위한 장비로는 keithley multimeter 2001을 사용하였다. 과전류를 억제하기 위하여 2 MΩ의 저항을 직렬로 연결하여 사용하였다. I-V 측정 실험은 1×10^{-7} torr 정도의 진공을 유지할 수 있는 진공챔버 내에서 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 구리산화물 나노와이어의 형성

그림 3과 4는 구리 도금층 표면의 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscopy) 사진과 AFM(Atomic Force Microscopy) image이다. SEM 사진을 보면, 덩어리져 있는 것들이 보이는데, 이는

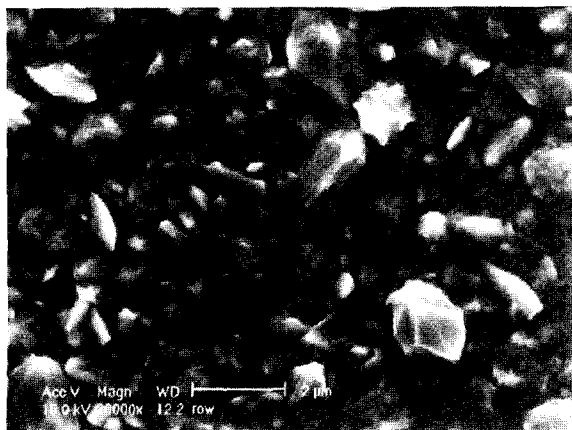


Fig. 3. SEM image of electroplated copper layer.

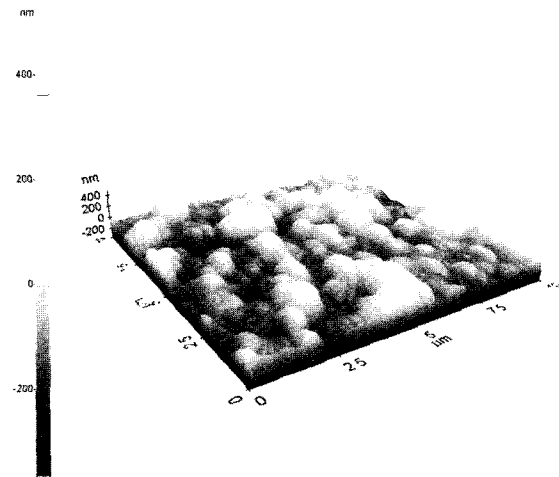


Fig. 4. AFM image of electroplated copper layer.

도금시 나타나는 전형적인 형상(morphology)으로 생각된다. 구리의 경우, 도금 조건에 따라 여러 형상의 표면 미세구조가 얻어질 수 있다고 알려져 있다^(10,11). AFM을 이용하여 구리 도금층의 표면 형상을 살펴보면, 표면이 비교적 거친 것을 알 수 있다. 표면 거칠기(RMS; Root Mean Square)는 113 nm로 측정되었다.

그림 5는 알칼리 용액에서 5분 동안 성장시킨 구리산화물 나노와이어의 SEM 사진이다. 바늘 모양의 뾰족한 나노와이어가 구리표면에 균일하게 성장되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 6은 구리산화물 나노와이어의 투과전자현미경(TEM: Transmission Electron Microscopy) 사진이다. 바늘모양의 구리산화물 나노와이어들이 균일한 높이를 가지면서 거의 수직 방향으로 성장해 있는 모습을 볼 수 있다. TEM 사진을 근거로 구리산화물 나노와이어의 최대 길이를 측정해 보면 약 800 nm라는 것을 알 수 있다.

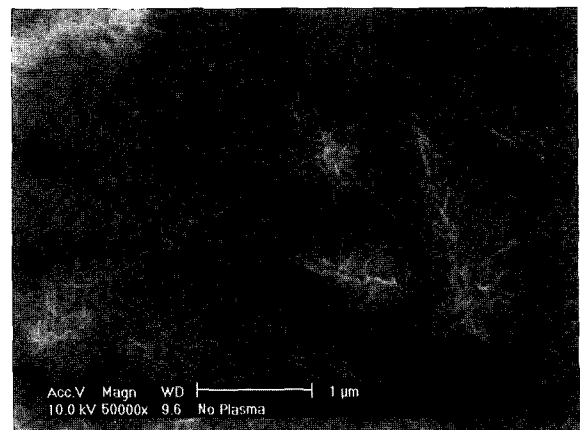


Fig. 5. SEM image of CuO nanowires.

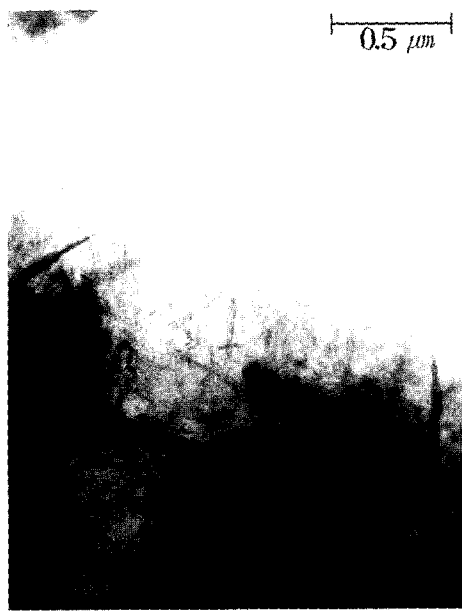


Fig. 6. TEM image of CuO nanowires.

3.2 수소 플라즈마 처리

수소 플라즈마 처리 후, 구리산화물 나노와이어의 변색이 육안으로 관찰되었다. 수소 플라즈마의 처리시간이 증가함에 따라 나노와이어층이 짙은 갈색에서 밝은 갈색으로 변화하였다. 이러한 색상변화는 구리산화물의 일부가 수소 플라즈마 내의 수소 이온에 의하여 구리로 환원되었기 때문으로 추정된다.

SEM을 이용하여 수소플라즈마 처리 시간에 따른 표면형상을 살펴보고, 이를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 수소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 나노와이어의 형상이 변하는 것을 알 수 있다. 즉, 처리하기 전에는 가늘고 뽀족한 모양이지만, 플라즈마 처리 후에는 두껍고

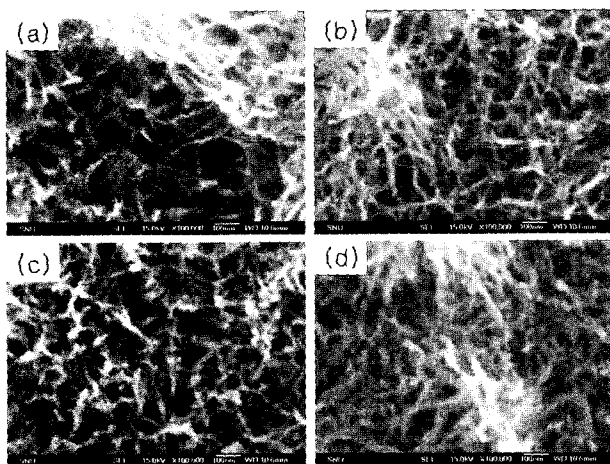


Fig. 7. SEM images of CuO nanowires with H₂ plasma treatment. (a) untreated (b) treated for 5 min (c) treated for 10 min and (d) treated for 15 min.

뚱뚱한 모양으로 변한 것을 알 수 있다. 이러한 형상의 변화는 수소 플라즈마와 반응에 의하여 구리산화물(CuO)이 구리(Cu)로 환원되었기 때문으로 생각된다.

3.3 XPS 분석

수소 플라즈마 처리 후 구리산화물 나노와이어의 표면에 일어난 변화를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였고, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. XPS 분석은 원소의 결합에너지(binding energy) 측정을 통하여 원소의 화학적 상태에 대한 정보를 제공한다. 그림 8에 나타낸 수소 플라즈마 처리에 따른 XPS peak을 비교해보면 플라즈마 처리를 하지 않은 경우 shake-up satellite peak이 명확히 감지되지만 수소 플라즈마 처리를 한 경우 shake-up satellite peak이 사라지는 것을 알 수 있다.

표준 시편에 대한 XPS 분석 결과를 그림 9에 나타내었다. Cu와 Cu₂O의 spectra를 비교해 보면 거의 같은 모양이라는 것을 알 수 있다. 이는 Cu의

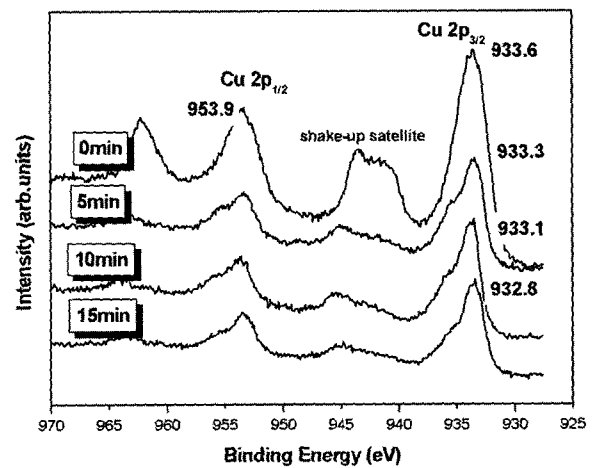


Fig. 8. XPS spectra of CuO nanowires with H₂ plasma treatment.

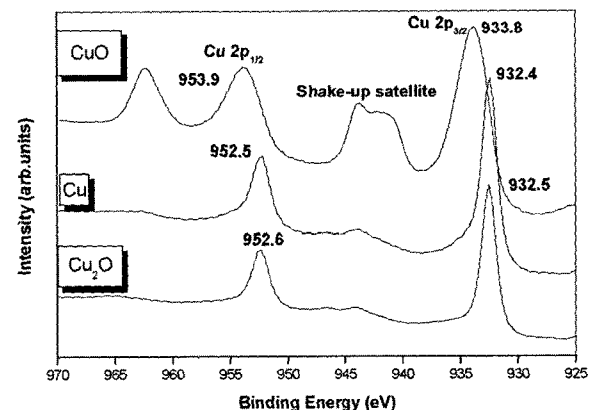


Fig. 9. Standard XPS spectra of copper and CuO.

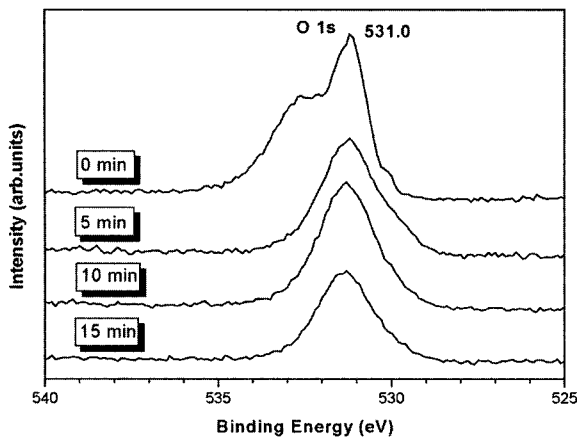
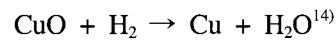
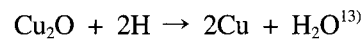


Fig. 10. O1s XPS spectra after H₂ plasma treatment.

결합에너지와 Cu₂O의 결합에너지가 거의 차이가 없기 때문이며, 따라서 XPS분석을 통하여 Cu₂O와 Cu를 구별하기는 불가능하다⁹⁾. 반면, CuO는 결합에너지의 화학적 이동(chemical shift)량이 1.4 eV 가량 되기 때문에 쉽게 구별이 되며, 더구나 Cu 2p_{1/2} peak과 Cu 2p_{3/2} peak 사이에서 shake-up satellite peak이라고 불리는 추가 peak을 동반하기 때문에 더욱 확실히 구분된다. Shake-up satellite peak은 전

자구조의 3d나 4f shell 내의 전자 중 짝을 가지지 못하는 전자가 존재하여 전체적으로 전자구조가 대칭을 이루지 못할 때 발생한다고 알려져 있다¹²⁾.

그림 10에 나타난 O1s peak에서도 수소 플라즈마 처리로 인해 구리산화물의 산소 농도가 감소했음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 수소 플라즈마 내의 수소이온과 구리산화물이 반응하여 구리산화물의 일부가 구리로 환원된 것으로 생각된다. 구리산화물과 수소의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다^{13,14)}.



위의 반응식에서 CuO와 Cu₂O 모두 수소 플라즈마에 노출되면 Cu로 환원된다는 것을 알 수 있다.

3.4 I-V 특성 측정

수소 플라즈마 처리에 따른 구리산화물 나노와이어의 전계방출특성을 측정하였다. 그림 11에 다양한 수소 플라즈마 처리 후 얻어진 전류-전압 곡선을 나타내었다. 그림 11에서 보는 바와 같이 수소 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 전류-전압 특

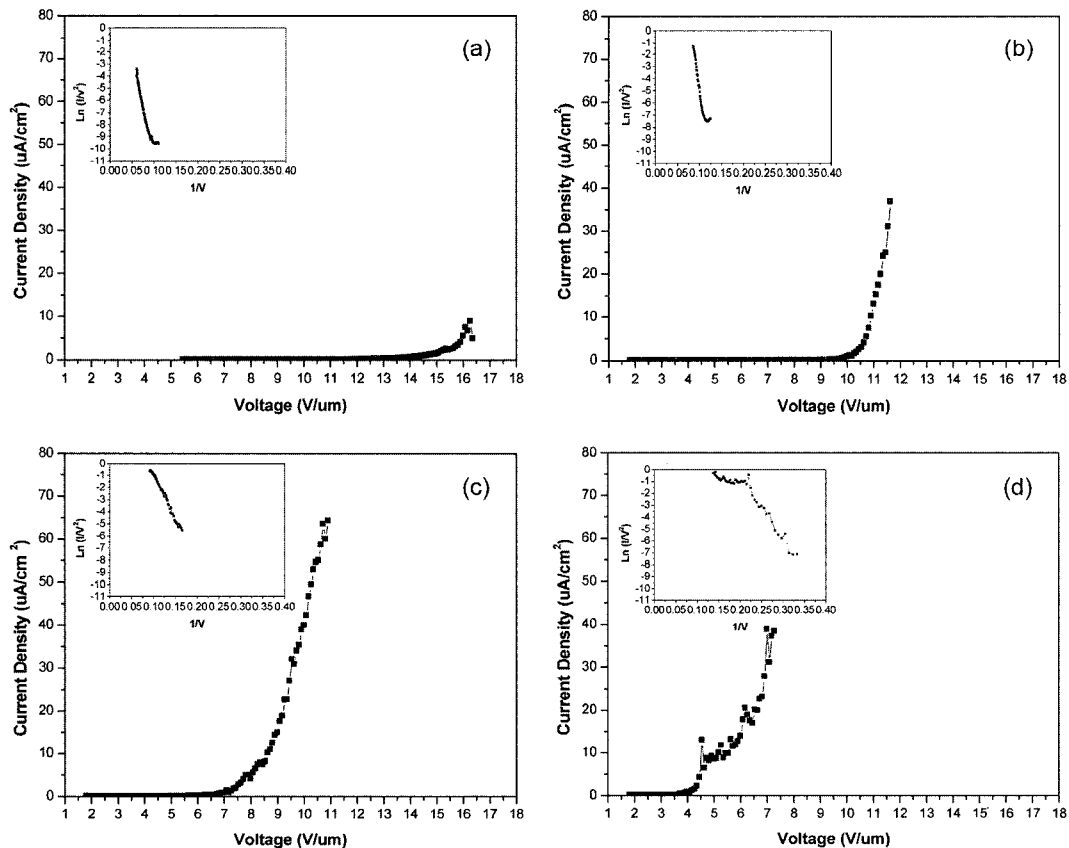


Fig. 11. I-V characteristics of CuO nanowires with H₂ plasma treatment. (a) untreated (b) treated for 5 min (c) treated for 10 min and (d) treated for 15 min.

성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

전류-전압 곡선을 분석해보면, 전류밀도 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 도달할 때의 전압을 개시전압으로 정의했을 때, 수소 플라즈마 처리를 하지 않은 경우 개시전압은 $12.54 \text{ V}/\mu\text{m}$, 5분 처리한 경우 $9.27 \text{ V}/\mu\text{m}$, 10분 처리한 경우 $5.8 \text{ V}/\mu\text{m}$, 15분 처리한 경우 $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 개시전압이 점점 낮아졌다. 수소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 개시전압이 낮아지는 것은 구리산화물이 구리로 환원됨에 따라 일함수가 감소하기 때문으로 생각된다. 구리산화물의 일함수는 $4.3\sim 4.4 \text{ eV}$ 이며 구리의 일함수는 4.1 eV 으로 알려져 있다^{15,16}.

수소 플라즈마 처리를 하지 않은 경우, 방출전류 밀도가 낮고 고전계에서는 아킹이 발생하는 등 전반적으로 불안정한 전계방출특성을 보였다. 수소 플라즈마 처리를 5분, 10분 동안 수행한 경우에는 방출전류밀도가 증가할 뿐만 아니라 안정적인 전계방출특성을 보였다. 그러나 수소 플라즈마 처리를 15분 동안 수행한 경우에는 불안정한 전계방출특성을 보였다. 실제로 전계방출팁으로 응용하기 위해서는 방출전류밀도도 중요하지만 더욱 중요한 것은 전자의 방출분포가 균일한 안정적인 전류-전압곡선이다. 따라서, 15분 수소 플라즈마 처리보다는 10분 수소 플라즈마 처리가 더 우수하다고 할 수 있다. 따라서 추가 실험을 통하여 최적의 수소 플라즈마 처리조건을 도출하는 것이 필요하다.

5분, 10분, 15분 수소 플라즈마 처리한 경우 F-N (Fowler-Nordheim) plot에서는 직선영역이 존재하는 것이 확인되어 방출전류가 Fowler-Nordheim 전류라는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

저온($<100^\circ\text{C}$) 습식방법을 이용하여 구리산화물 나노와이어를 형성하였고, 수소 플라즈마 처리에 따른 구리산화물 나노와이어의 전계방출특성을 분석하였다. 수소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 구리산화물 나노와이어의 개시전압이 낮아지면서 전계방출특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 구리산화물이 구리로 환원되면서 일함수가 감소

하였기 때문으로 생각되며, 수소 플라즈마 처리를 과도하게 할 경우 개시전압은 낮아지지만 전류-전압 곡선이 불안정해졌다.

수소 플라즈마 처리가 구리산화물 나노와이어의 전계방출특성을 향상시키는데 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었으며, 최적의 수소 플라즈마 처리 조건이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 최적의 수소 플라즈마 처리조건은 추후에 좀더 많은 실험을 통하여 도출할 계획이다.

참고문헌

1. S. Iijima, Nature (London), 354 (1991) 56.
2. 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) 541-544.
3. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 3648-3650.
4. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 1096-1098.
5. E. Muller, T. T. Song, Elsevier, NY, (1969).
6. K. M. Bowkett, D. A. Smith, Elsevier, NY, (1970).
7. B. K. Ju, J. H. Jung, S. J. Lee, Y. H. Lee, K. H. Tchah, M. H. Oh, J. of KIEEME, (1998) 508-516.
8. J. H. Jung, B. K. Ju, Y. H. Lee, K. C. Park, J. Jang, Y. H. Jung, C. J. Kim, M. H. Oh, 9th IVMC, St, Petersburg, (1996) 231-234.
9. B. J. Love, P. F. Packman, J. Adhesion, 40 (1993) 139.
10. W. C. Gau, T. C. Chang, Y. S. Lin, J. C. Hu, L. J. Chen, C. Y. Chang, C. L. Cheng, J. Vac. Sci. Technol. A, 18 (2000) 656-660.
11. S.-C. Chang, J.-M. Shieh, K.-C. Lin, B.-T. Dai, T.-C. Wang, C.-F. Chen, M.-S. Feng, Y.-H. Li, C.-P. Lu, J. Vac. Sci. Technol. B, 19 (2001) 767-773.
12. S. Yoshida, H. Ishida, J. Adhesion, 16 (1984) 217.
13. Y. Sawada, H. Tamaru, M. Kogoma, M. Kawase, K. Hashimoto, Appl. Phys., 29 (1996) 2539-2544.
14. J. h. Oh, J. G. Lee, C. G. Lee, Materials Chemistry and Physics, 73 (2002) 227-234.
15. Hung-Hsiao Lin, Chih-Yuan Wang, Han C. Shih, Jin-Ming Chen, Chien-Te Hsieh, J. Appl. Phys. 95 (2004) 5889-5895.
16. B. K. Ju, KIDS, 2 (2001) 6-16.