

## 特輯論文

DOI: <http://dx.doi.org/10.5139/JKSAS.2012.40.11.1004>

## 그래핀을 이용한 탄소나노튜브 전계방출소자 계면 개질 및 전자 추진계 응용

이정석\*, 강태준\*\*, 김대원\*\*\*, 김용협\*\*\*\*

### The use of Interfacial Graphene to Carbon nanotube Point emitter for Field Emission Electric Propulsion

Jeong Seok Lee\*, Tae June Kang\*\*, Dae Weon Kim\*\*\* and Yong Hyup Kim\*\*\*\*

#### ABSTRACT

Carbon nanotube are nanostructure with extraordinary field emission properties like high current density, low driving voltage and long time stability, because of their high electrical conductivity, high aspect ratio for geometrical field enhancement and superior thermal stability. But, there is some problem to mate metal and carbon nanotube, we have resolved this problem by using interfacial graphene. This approach takes advantage of superior electric and thermal conductivity between metal and carbon nanotube and shows superior performance compared to the existing field emitters. This result shows that such a carbon nanotube emitter in a stage where it can be used for Field Emission Electric Propulsion (FEED).

#### 초 록

탄소나노튜브는 우수한 전기적 특성과 전계를 집중시킬 수 있는 높은 종횡비 그리고 뛰어난 열적 안정성 때문에, 높은 전류밀도와 낮은 구동전압 그리고 긴 수명시간과 같은 우수한 전계 방출 특성을 구현할 수 있는 재료이다. 탄소나노튜브를 이용하여 전계방출원을 제작하기 위해서는 금속전극에 탄소나노튜브를 고정시켜야 한다. 이때 금속과 탄소나노튜브 사이의 접촉문제가 필수적인데, 본 실험에서는 그래핀을 계면으로 사용함으로써 본 문제를 해결하였다. 이러한 시도는 금속과 탄소나노튜브 사이에 우수한 전기적 열적 계면을 형성함으로써 기존 전계방출원보다 뛰어난 전계방출 성능을 얻을 수 있게 하였다. 본 연구를 통해 탄소나노튜브 전계방출원을 전자 추진원으로의 응용이 기대된다.

**Key Words** : Carbon nanotube(탄소나노튜브), Graphene(그래핀), Field emission(전계방출), Field emitter(전계방출원), Field Emission Electric Propulsion(전계방출 전자추진)

† 2012년 9월 1일 접수 ~ 2012년 9월 21일 심사완료

\* 정회원, 서울대학교 기계항공공학부

\*\* 정회원, 부산대학교 나노메카트로닉스공학과

\*\*\* 정회원, 부산대학교 기계공학부

\*\*\*\* 정회원, 서울대학교 기계항공공학부, 항공우주신기술연구소

교신저자, E-mail : yongkim@snu.ac.kr

서울시 관악구 관악로 599

#### 1. 서 론

1991년 탄소나노튜브가 합성된 이후, 현재까지 탄소나노튜브의 제조 및 특성 평가를 통하여 다양한 응용 분야에 대한 잠재성이 확인되었다[1].

탄소나노튜브의 뛰어난 기계적, 전기적, 열적 물성에 기반한 Nanocomposite, Supercapacitor, Hydrogen storage, Field effect transistor, Chemical sensor 등의 다양한 응용분야가 개발되었다[2]. 그중에서 Rinzler와 de Heer 팀의 연구에서 개별 탄소나노튜브의 뛰어난 물성과 높은 종횡비의 구조적인 장점을 극대화 한 탄소나노튜브 전계방출 소자 및 특성을 보고하면서 이에 대한 집중적인 연구가 시작되었다[3,4]. 그들은 탄소나노튜브 에미터의 낮은 구동전압, 높은 전류밀도, 안정된 성능 같은 뛰어난 전계방출 특성을 관찰하였다. 특히 높은 종횡비의 1차원 구조를 이용한 탄소나노튜브 전계 방출원은 큰 전류밀도와 작은 초점 면적을 필요로 하는 분석기기(SEM, TEM), X-ray source, E-beam source 등 다양한 응용분야에 활용 가능하다[5].

1차원 구조의 탄소나노튜브 전계 방출원은 주로 뾰족한 금속 끝단에 탄소나노튜브가 고정된 구조인데, 이러한 구조를 제작하기 위해서 금속 끝단에 탄소나노튜브를 직접 성장시키는 방법과 별도로 성장된 탄소나노튜브를 금속 끝단에 접착하는 방법으로 나눌 수 있다. 직접성장 방법은 우수한 물성의 탄소나노튜브를 바로 전계 방출원으로 사용할 수 있지만, 원하는 위치에 정밀하게 탄소나노튜브를 성장시키는데 어려움이 있다[6]. 금속 끝단에 탄소나노튜브를 접착하는 방법은, 유전영동 방법이나 물리적 접착방법을 통해 원하는 전극부위에 탄소나노튜브 전계 방출원을 쉽게 고정할 수 있다[7,8]. 하지만 이러한 방법은 필수적으로 금속과 탄소나노튜브의 접촉계면을 형성시키는데, 계면의 높은 전기적 저항[9]은 구동전압의 상승을 유도하여 전계방출 소자의 성능을 감소시키며, 높은 열적 저항은 열누적 현상을 유도해 전계방출 소자의 수명을 단축시킨다[10]. 금속과 탄소나노튜브사이 계면의 전기적 열적 접촉을 개선하기 위한 연구로 탄소층 증착이나 고온 후처리와 같은 방법이 보고되고 있으나, 복잡한 추가 공정이 필요하다는 단점이 있다[11].

본 논문에서는 탄소나노튜브와 일함수(5 eV)가 비슷한 그래핀을 금속과 탄소나노튜브 사이의 계면으로 이용함으로써 탄소나노튜브와 그래핀 사이는 동종 물질의 뛰어난 전기적 접촉 및 열전도가 이루어져 기존의 전계방출원에 비해 월등한 성능을 갖도록 한다. 또한 그래핀을 금속 표면에 직접 합성하여 금속과 그래핀 사이의 접촉 저항도 최소화 한다. 구리전극에 그래핀을 합성시키고 그 끝에 Crystal-like growth 방법을 통해 높은 종횡비의 탄소나노튜브 1차원 구조물을 간단

하게 형성한다[12]. 구리표면에 직접 합성된 그래핀은 탄소 1~2 층으로 이루어진 벌집형 결정구조로써 우수한 전기적 열적 특성을 갖고 있다. 이 우수한 물성의 그래핀은 구리와 분자 단위로 접촉이 되어 높은 접촉면적을 유지하면서[13], 또한 탄소나노튜브와의 동종물질 결합을 통해 우수한 전기적, 열적 접촉을 형성할 수 있다[14]. 그래핀 계면을 통해 개선된 전기적, 열적 접촉 특성은 높은 전류밀도( $2300 \text{ A/cm}^2$ ), 높은 최대 전류(16 mA), 안정적인 전계방출 특성, 긴 수명시간(10시간 이상)의 우수한 전계방출 특성을 보여 주었다.

이와 같은 고성능 전계방출 소자의 개발을 통해 기존의 전자 추진계 응용 범위를 크게 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

## II. 본 론

### 2.1 실험 방법

#### 2.1.1 그래핀 합성 및 분석

우수한 물성의 탄소나노튜브를 1차원 구조의 전계방출원으로 사용하기 위해서 구리를 전극으로 사용하여 탄소나노튜브 전계방출원을 고정한다. 구리는 전기적 열적 특성이 우수한 물질일 뿐만 아니라, 화학기상증착법을 이용하여 구리 표면에 그래핀을 합성할 수 있으므로 탄소나노튜브와 동종 물질의 뛰어난 접촉을 형성할 수 있다. 우선 구리 팁에  $1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{H}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 가스를 흘리는 화학기상증착 공정을 통해 그래핀을 합성시킨다. Fig. 1은 합성된 그래핀의 라

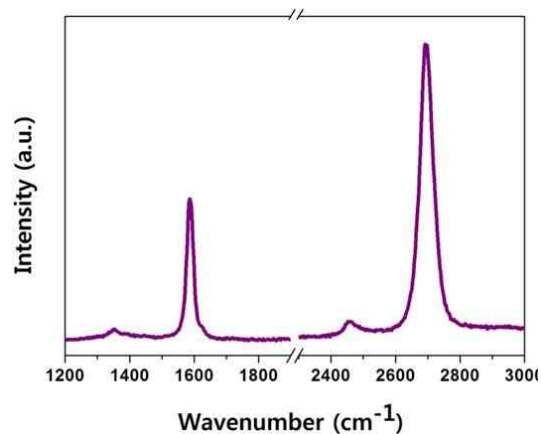


Fig. 1. Raman spectrum at 514 nm for transferred graphene on  $\text{SiO}_2$  substrate.

만분석 그래프이다. D peak(약  $1350\text{ cm}^{-1}$ )이 거의 없으며 G peak(약  $1580\text{ cm}^{-1}$ )이 매우 큰 것에서 구리팁 위에 합성된 그래핀이 완벽한 벌집구조의 탄소 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. 또한 2D/G 비율이 2.1의 값을 갖는 것을 통해 구리 팁 표면에 합성된 그래핀이 탄소 1~2층으로 이루어 졌음을 알 수 있다[15].

### 2.1.2 탄소나노튜브 전계방출원 제작

그래핀을 합성시킨 후 Crystal-like growth 방법을 통해 탄소나노튜브 전계방출원을 제작하였다[12]. 그래핀을 합성시킨 후 Crystal-like growth 방법을 통해 탄소나노튜브 전계방출원을 제작하였다[12]. 탄소나노튜브 용액에 구리 와이어를 담지시킨 후 전기 도금을 통해 구리 팁 끝단에 탄소나노튜브 복합체를 강하게 고정시킬 수 있다. 완성된 탄소나노튜브 전계방출원은 Fig. 2(a)에서 볼 수 있는데, 직경은 약  $30\ \mu\text{m}$  정도의 원통 구조이고 길이는 도금시간에 따라 조절할 수 있다. 탄소나노튜브 전계방출원은 구리 팁 끝단에 강건하게 도금되어 있으며, 건조 도중에 테플론 접착면에서 만들어진 nail head 형상은 후처리를 통해 제거할 수 있다. Fig. 2(a)에서 보이는 것처럼, 전계방출원의 몸통 부분은 길이방향으로 탄소나노튜브가 배열되어 있음을 확인할 수 있다. 용액 속에 랜덤하게 분산되어 있던 탄소나노튜브들은 Crystal-like growth 공정을 통해 전자가 흐르는 방향에 맞추어 방향성을 갖게 되고, 이를 통해 우수한 전계방출 효과를 나타내게 해준다.

### 2.1.3 집속이온빔 공정

Crystal-like growth 공정을 통해 만들어진 탄소나노튜브 전계방출원은 1차원 실린더 형태의 구조와 nail head 부분으로 이루어져 있다(Fig. 2(a)). Nail head를 제거하기 위해 집속이온빔(FIB) 공정을 사용하였다. 큰 에너지를 갖고 있는  $\text{Ga}^+$  이온을 조사함으로써 탄소나노튜브 전계방출원의 nail head를 절단하였다(Fig. 2(b)). Fig. 2(c)는 집속이온빔 공정을 하기 전 탄소나노튜브 전계방출원의 라만 분석 그래프와 공정 후 절단면의 라만 분석 그래프이다. G peak은 동일하나 D peak이 소폭 상승하였는데 집속이온빔 공정 중 탄소나노튜브에 구조적 손상이 크지 않음을 보여준다.

## 2.2 결과 및 토의

### 2.2.1 그래핀의 계면 개질

그래핀의 계면 특성 향상 효과를 확인하기 위해서 그래핀 유무에 따른 전계방출원의 전기적

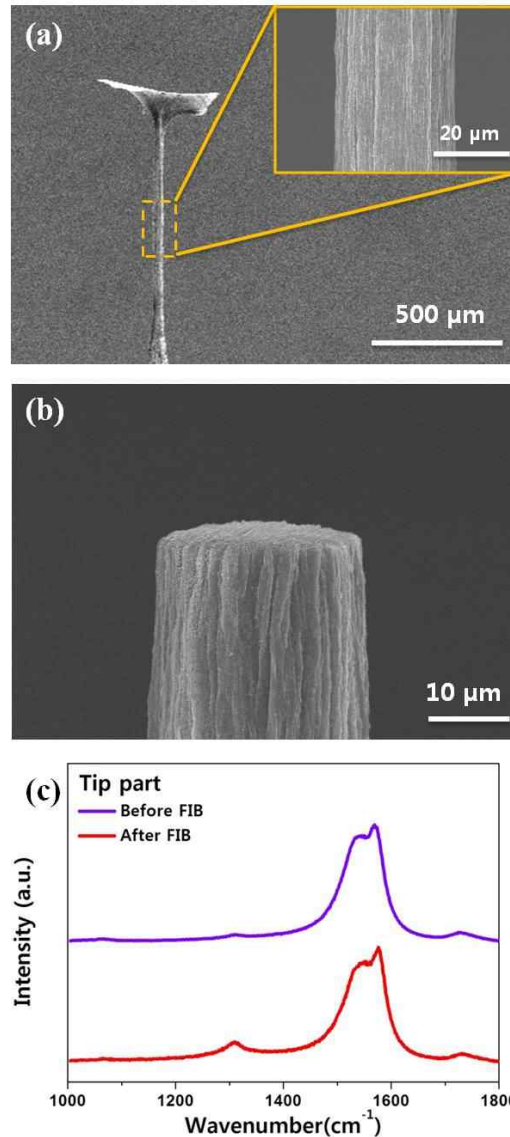


Fig. 2. (a) Scanning Electron Micrograph of the point emitter, this is constituted by aligned carbon nanotubes with one direction. (b) Scanning electron micrograph of the emitter with the nail head removed by FIB treatment. (c) Raman spectrum at 514 nm for the cross section of carbon nanotube point emitter of two cases, before FIB and after FIB treatment.

저항과 열전도도를 확인하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 그래핀이 없을 경우 계면저항이 전계방출원 전체저항( $2.4\text{k}\Omega$ )의 대부분을 차지하는

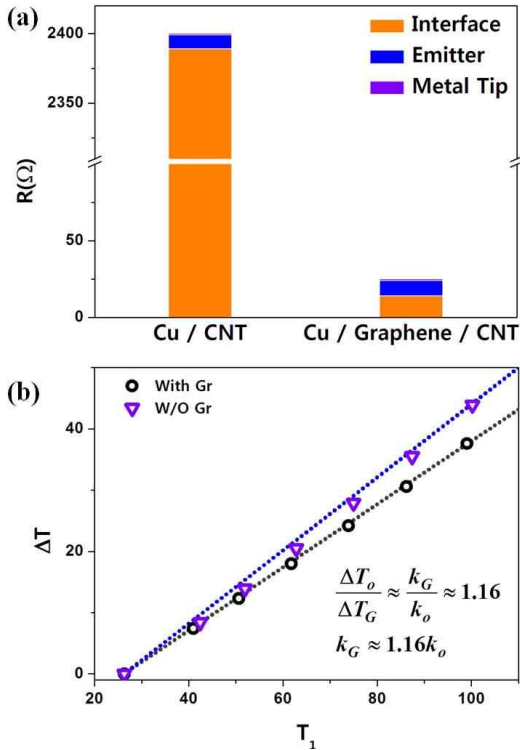


Fig. 3. (a) Graph shows the change of resistance of interface layer depending on the presence of graphene. (b) Graph shows the improvement of heat conductivity at 16% with the interfacial graphene.

데[13], 그래핀 계면이 있을 경우 계면저항 및 전체저항(25 Ω)이 약 1/100로 감소함을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브와 구리 팁 사이에서 그래핀의 계면 효과로 볼 수 있다. 구리 팁 표면에 합성된 그래핀은 탄소나노튜브와 거의 동일한 일함수(5 eV)를 가지고 있으며, 동일 탄소물질로써 동종 결합을 통해 Ohmic contact을 함으로써 매우 낮은 전기적 저항을 갖는다. 또한 그래핀은 구리 팁 표면에서 직접 합성되었기 때문에, 접촉면적이 극대화되었음을 알 수 있다. 금속과 탄소의 접촉에 대한 기존연구를 보면, 금속과 탄소가 접촉이 원활하게 되었을 경우 일함수의 차이에도 불구하고 낮은 접촉저항을 가지는 것을 확인할 수 있다[13]. 따라서 그래핀은 탄소나노튜브와 동종결합의 Ohmic contact을 하면서, 구리 팁과는 분자단위로 극대화된 접촉면적을 형성함으로써 매우 낮은 전기적 저항을 얻을 수 있다. Fig. 3(b)는 그래핀의 유무에 따른 구리 팁과 탄소나노튜브 끝단의 열전도도를 비교한 그래프이다.

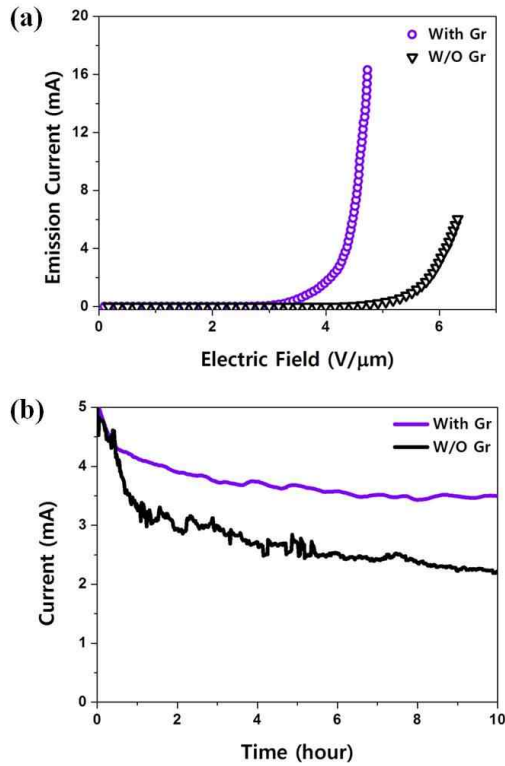


Fig. 4. (a) I-V plots of point emitter with graphene and without graphene. (b) Field emission stability test of the emitter with graphene and without graphene.

그래핀이 있을 경우 열전도도가 그래핀이 없는 전계방출원에 비해 약 16% 상승되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 서술한 전기적 저항이 감소된 원인과 동일하게 그래핀의 극대화된 접촉면적에 따른 것으로 생각할 수 있다. 그래핀 계면에 의해 향상된 높은 열전도도는 탄소나노튜브 전계방출원 끝단에서 전계방출 도중에 발생하는 열을 빠르게 전달시킴으로써 열 누적에 의한 전계방출원의 수명저하를 방지하고 안정적인 전계방출을 가능하게 한다.

### 2.2.2 전계방출특성

그래핀의 유무에 따른 전계방출 특성을 비교하기 위해 동일한 측정 조건에서 전계방출 실험을 진행하였다. Fig. 4(a)는 그래핀 유무에 따른 전계방출원에 가해진 전계(E)와 그에 의한 전계방출 전류(I)에 대한 그래프이다. 그래핀이 없을 때에 비해 그래핀이 존재 할 경우 훨씬 더 낮은 시작전계(turn-on field,  $E_{on}=1.49 \text{ V}/\mu\text{m}$  at  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )와 문턱전계(threshold Field,  $E_{th}=2.01 \text{ V}/\mu\text{m}$ )

at 10 mA/cm<sup>2</sup>), 그리고 최대 허용 전류 16 mA(2300 A/cm<sup>2</sup>)에 도달하였다. 이는 그래핀에 의한 계면 개질 효과에 의한 것으로, 그래핀과 구리표면의 접촉면적의 극대화와 그래핀과 탄소 나노튜브의 Ohmic contact을 통해 전자의 원활한 흐름을 도와줌으로써 전계방출 성능을 최대화한 것이다.

전계방출원에 있어서 전류 안정성은 매우 중요하다. 그래핀 유무에 따라 5 mA(700 A/cm<sup>2</sup>)의 전류를 흘리면서 전계방출 안정성을 테스트하였다(Fig. 4(b)). 그래핀이 없는 경우 높은 전기적 열적 저항에 의해 불안정한 거동 및 지속적인 성능저하(56%)를 확인할 수 있다. 이는 전계 방출 도중에 계속되는 발열에 의한 누적을 가장 큰 원인으로 볼 수 있다. 하지만 그래핀이 있을 경우의 5 mA의 전류에서 안정적인 거동을 보여준다. 이는 그래핀에 의해 향상된 계면의 영향으로 볼 수 있다. 따라서 그래핀이 있을 경우 더 폭넓은 전류 범위 내에서 안정적인 전계방출을 기대할 수 있다.

### III. 결 론

우리는 탄소나노튜브를 금속전극에 고정시킬 때 필수적인 요소인 금속과 탄소나노튜브의 접촉 문제를 그래핀을 통해 해결하였다. 전기, 열 전달 특성이 우수한 구리표면에 그래핀을 합성시켜 금속과 탄소와의 극대화된 접촉면적을 유도하였다. 구리 표면에 합성된 그래핀에 탄소나노튜브 1차원 구조물을 crystal-like growth 방법을 통해 제작하여 동종 물질 결합을 완성하였다. 극대화된 접촉 면적과 동종물질의 결합을 통해 향상된 계면은 전기적 저항이 1/100 정도로 감소하였으며, 열전도도는 16% 향상되었다. 이처럼 향상된 계면의 탄소나노튜브 전계방출원은 우수한 전계방출 성능( $E_{on}=1.49$  V/ $\mu$ m,  $E_{th}=2.01$  V/ $\mu$ m, 최대 전류=16 mA (2300 A/cm<sup>2</sup>))을 보여주었다. 또한 5 mA(700 A/cm<sup>2</sup>)의 높은 전류에서도 10시간동안 안정적인 구동을 보여주었다. 뛰어난 성능의 탄소나노튜브 전계방출원을 이용하여 기존의 전자 추진계 응용 범위를 크게 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

### 후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 (No. 2012-0000104), 방위

사업청과 국방과학연구소 (계약번호 UD100048JD), BK21사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

### 참고문헌

- 1) S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature* 354, 1991, 56.
- 2) Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer, "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications" *Science*, 297, 2002, 787.
- 3) Walt A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source" *Science* 270, 1995, 1179.
- 4) A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire" *Science* 269, 1995, 1550.
- 5) Sugie, H., Tanemura, M., Filip, V., Iwata, K., Takahashi, K., Okuyama, F., "Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube" *Appl. Phys. Lett.* 78, 2001, 2578.
- 6) Ferrer, D., Tanii, T., Matsuya, I., Zhong, G., Okamoto, S., Kawarada, H., Shinada, T., Ohdomari, I., "Enhancement of field emission characteristics of tungsten emitters by single-walled carbon nanotube modification" *Appl. Phys. Lett.* 22, 2006, 033116.
- 7) Seung Il Jung, Jai Seong Choi, Hyung Cheoul Shim, Soohyun Kim, Sung Ho Jo, and Cheol Jin Lee, "Fabrication of probe-typed carbon nanotube point emitters" *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 233108.
- 8) Guohai Chen, Dong Hoon Shin, Siegmund Roth and Cheol Jin Lee, "Field emission characteristics of point emitters fabricated by a multiwalled carbon nanotube yarn" *Nanotechnology*. 20, 2009, 315201.
- 9) Ali Javey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom and Hongjie Dai, "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors" *Nature* 424, 2003, 6549.
- 10) Jian-hua Deng, Rui-ting Zheng, Yong Zhao, and Guo-an Cheng, "Vapor-Solid Growth of Few-Layer Graphene Using Radio Frequency Sputtering Deposition and Its Application on Field Emission" *ACS Nano* 6, 2012, 3727.

11) Alexander A. Kane, Tatyana Sheps, Edward T. Branigan, V. Ara Apkarian, Ming H. Cheng, John C. Hemminger, Steven R. Hunt and Philip G. Collins, "Graphitic Electrical Contacts to Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Using Pt Electrodes" *Nano Lett.* 9, 2009, 3586.

12) Wal Jun Kim, Jeong Seok Lee, Seung Min Lee, Ki Young Song, Chong Nam Chu, and Yong Hyup Kim, "Better than 10 mA Field Emission from an Isolated Structure Emitter of a Metal Oxide/CNT Composite" *ACS Nano* 5, 2011, 429.

13) Seong Chu Lim, Jin Ho Jang, Dong Jae Bae, Gang Hee Han, Sunwoo Lee, In-Seok Yeo, and Young Hee Lee, "Contact resistance between metal and carbon nanotube

interconnects: Effect of work function and wettability" *Appl. Phys. Lett.* 95, 2009, 264103.

14) Duck Hyun Lee, Ji Eun Kim, Tae Hee Han, Jae Won Hwang, Seokwoo Jeon, Sung-Yool Choi, Soon Hyung Hong, Won Jong Lee, Rodney S. Ruoff, Sang Ouk Kim, "Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films" *Adv. Mater.* 22, 2010, 1247.

15) Min Gyun Chung, Dai Hong Kim, Hyun Myoung Lee, Taewoo Kim, Jong Ho Choi, Dong kyun Seo, Ji-Beom Yoo, Seong-Hyeon Hong, Tae June Kang and Yong Hyup Kim, "Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ozone Treated Graphene" *Sens. Actuators B: Chem* 166, 2011, 172.