

탄소나노튜브를 이용한 텅스텐 나노팁 전계방출기 제작

박창균, 김종필, 김영광, 윤성준, 김원, 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, Yun-Sung Jun, Won Kim, Jin-Seok Park
 Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Nano-sized conical-type tungsten(W) field-emitters based on carbon nanotubes(CNTs) are fabricated with the configuration of CNTs/catalyst/buffer/W-tip by adopting various buffer layers, such as TiN, Al, Al/TiN, and Al/Ni/TiN. This study focuses on elucidating how the buffer layers affect the structural properties of CNTs and the electron-emission characteristics of CNT-emitters. Field-emission scanning electron microscopy(FESEM) and high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM) are used to monitor the nanostructures and surface morphologies 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 all the field-emitters fabricated shows that the emitter using the Al/Ni/TiN stacked buffer reveals the most excellent performances, such as maximum emission current of 202 μ A, threshold field of 2.08V/ μ m, and long-term (up to 24h) stability of emission current.

1. 서 론

기존의 열전자 음극(thermionic cathode)선을 사용한 x-선 이미지 장치는 시간해상도(temporal resolution)의 제한, 짧은 수명(lifetime)과 고가의 운영 비용(operating cost) 및 소형화의 한계 등의 문제점을 가지고 있는 반면[1], 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[2]. 최근 방출되는 전자빔(electron beam)의 이미턴스(emittance)를 최소화 시켜 공간분해능이 높은 x-선 영상을 얻기 위해 다양한 기관위에 CNT를 성장시키는 기술이 보고되고 있다[3]. 그러나 미세 집속된(microfocused) 전자빔을 방출하는 CNT의 전계방출 특성은 CNT의 직경, 길이 및 물성과 기관과의 접착력 등에 따라 크게 좌우된다. 특히 나노 크기(nano-sized)를 갖는 기관을 이용할 경우, 기관과 CNT의 접착력은 전자원의 전계방출 개시전압, 최고 방출전류, 신뢰성 및 수명에 영향을 끼치는 가장 중요한 인자다[4]. 하지만 이러한 연구는 매우 미흡한 실정이며, CNT를 이용한 전계방출기의 대 전류(high current) 진공 소자 응용분야의 상업화에 큰 문제점으로 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 미세집속용 전자원 개발을 위해 나노크기를 갖는 원뿔형 텅스텐 팁 위에 다양한 물질과 구조를 갖는 완충박막을 증착시킨 후, CNT를 성장시켜 구조적 물성 및 전계방출 특성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

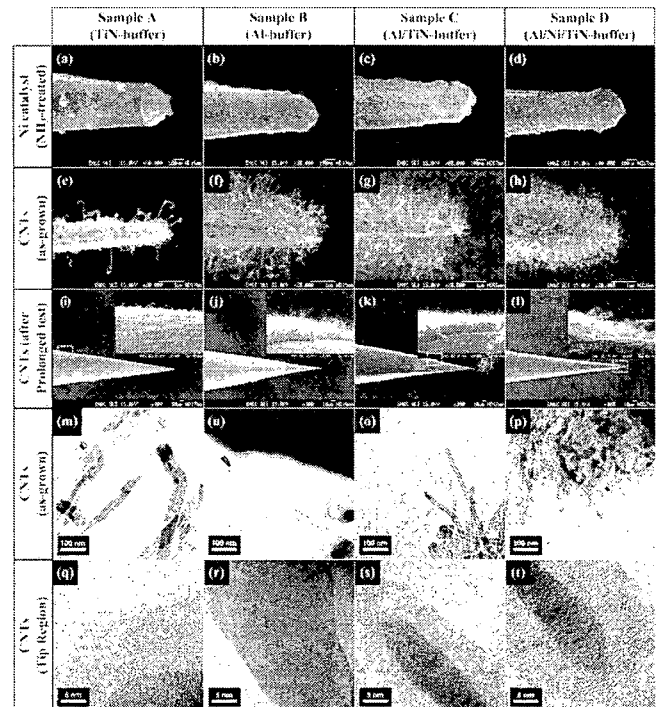
나노크기를 갖는 전계방출기 제작을 위해 2mol/L 수산화칼륨(KOH) 수용액 안에 백금(Pt) 전극과 250 μ m 직경을 갖는 텅스텐 와이어(wire) 양단에 직류 3V를 인가하여 전기식각 후, 팁 끝이 300~450nm의 직경을 갖는 원뿔형 텅스텐 팁을 제작하였다. 제작된 텅스텐 팁 위에 마그네트론 스퍼터를 이용하여 표1에 나타낸바와 같이 TiN(40nm), Ni(35nm), Al(5nm) 박막을 이용하여 4개의 시편으로 분류하여 완충박막을 증착하였고, CNT 성장을 위해 7nm의 두께를 갖는 Ni 촉매를 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착하였다. 나노 크기를 갖는 Ni 입자 형성을 위해 NH₃ 플라즈마를 이용하여 Ni 박막 표면을 10분간 식각 처리한 후, 유도결합플라즈마 화학기상증착(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 분석하였고, Raman 분광법(Raman spectroscopy, T64000, Jobin Yvon)을 이용하여 탄소구조 및 결정성을 분석하였다. 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. 측정시 팁 끝과 양극과의 거리와 진공도는 각각 250 μ m와 5 \times 10⁻⁸Torr이었다. 마지막으로 텅스텐 이미터와 양극 양단에 600V를 인가 후, 24시간 동안 전계방출을 시킨 후, 방출전류의 안정성(stability)을 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림1은 완충막의 종류와 구조에 따라 증착된 Ni 촉매 박막의 NH₃ 플라즈마 전처리 후 표면((a)~(d)) 및 성장된 CNT의 FESEM 사진((e)~(l))과 HRTEM 사진((m)~(t))을 정리하였고, 특히 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전류-전압 특성 평가 후 팁 끝에 CNT의 벗겨짐(peel-off) 정도를 확인하기 위해 FESEM을 통하여 분석하였고, 그림1의 (i)~(l)에 정리하였다. 플라즈마 전처리 후 Ni 나노입자의 크기 및 성장된 CNT의 직경과 길이의 분포를 분석 후, 그 평균값을 표1에 정리하였다. 완충박막으로 Al을 사용하지 않고

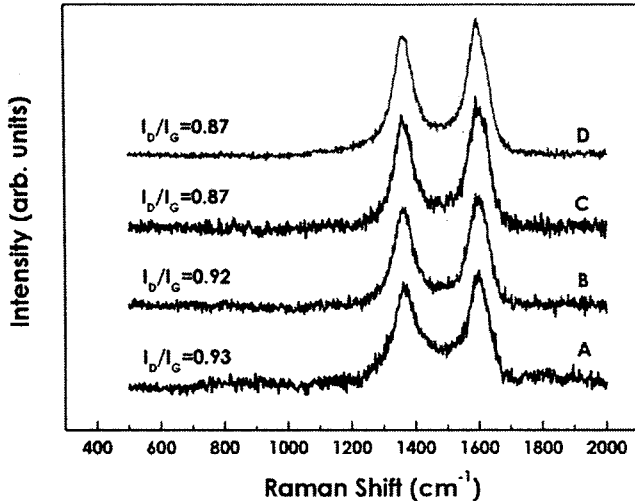


〈그림 1〉 완충박막의 종류와 구조에 따라 증착된 Ni 촉매박막의 플라즈마 처리 후 FESEM 표면사진((a)~(d)) 및 성장된 CNT의 FESEM((e)~(h))과 HRTEM((m)~(t)) 사진.

표1. 완충박막 종류와 구조에 따른 CNT의 구조적 물성과 전계방출 특성

Sample ID	Catalyst/Buffer Layers	Catalyst average grain size		CNT average properties			Field emission Properties	
		Post-treated (nm)	Length (μ m)	Diameter (nm)	E_{th} (V/ μ m)	I_{max} (μ A)	β	
A	Ni/TiN	39.79	0.91	59	2.74	19.9	-	
B	Ni/Al	29.52	1.32	26	2.70	12.7	-	
C	Ni/Al/TiN	37.74	1.56	28	2.48	60.3	8707	
D	Ni/Al/Ni/TiN	33.15	1.61	28	2.08	202	10792	

(E_{th} : threshold field for electron emission, I_{max} : maximum emission current, β : field enhancement factor)



〈그림 2〉 완충박막의 종류와 구조에 따라 성장된 CNT의 Raman 스펙트럼과 I_D/I_G 강도비.

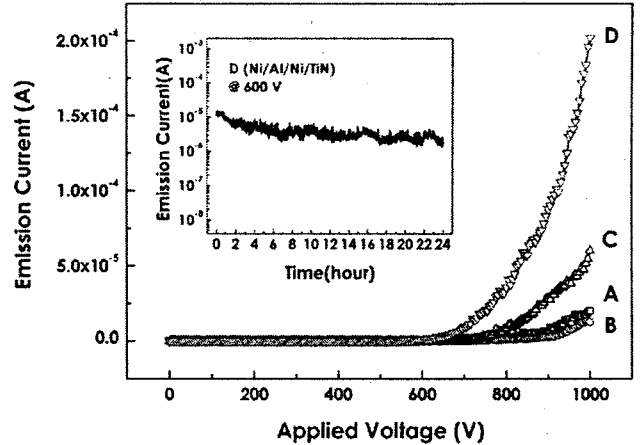
TiN만 사용한 시편A의 식각된 Ni 나노 입자의 크기(그림1의 (e))는 상대적으로 크고, 불균일하였으며 성장된 CNT의 직경과 길이는 각각 타 시편에 비해 2배 이상 컸고, 작았다. 또한 Al만 사용한 시편B의 나노입자의 크기(그림1의 (f))는 제일 작았으나, 그 분포가 불균일하였다. 반면 TiN과 Al을 같이 사용한 시편 C(그림1의 (g))와 D(그림1의 (h))의 나노입자의 분포는 균일하였고, 성장된 CNT의 직경과 길이 또한 유사하였다. 이러한 결과는 그림1의 (m)~(f)에서 나타난 HRTEM 결과와 일치하였다. 시편A를 제외한 나머지 완충박막위에 성장된 CNT는 팁 끝 부분에 결정질의 흑연면 안으로 촉매금속이 포함되어 있는 상부 성장 모델(tip-driven growth model)[5]을 따르는 것을 알 수 있었다. 반면 완충박막으로 TiN만 사용한 시편A(그림1의 (m))와 (q))에서 성장된 CNT는 직경이 크며, 끝이 흑연면으로 말려있고, 촉매를 포함하지 않은 하부 성장 모델(base-on-catalyst growth)[6]을 따르는 것을 알 수 있었다.

완충박막의 종류와 구조에 따라 성장된 CNT의 결정성을 분석하기 Raman 분광법을 수행하였고, 그 결과를 그림2에 정리하였다. 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[7]. 본 연구에서 성장된 CNT 또한 전형적인 Raman 피크를 나타냈으며, 다층 완충박막을 사용한 시편C와 D의 I_D/I_G 강도비가 0.87로 단일 완충박막을 사용한 시편A와 B에 비해 상대적으로 낮아 결정성이 우수함을 알 수 있었다.

그림3은 완충박막에 따른 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전계방출 특성을 전류-전압 특성곡선으로 나타내었다. CNT의 일함수(work function)를 흑연 또는 C60(5eV)과 같다고 가정 한 후, F-N 그래프로부터 전계방출 향상인자(field enhancement factor, β)를 계산하였고[8], 임계전압(threshold voltage, V_{th})과 최대 전류(maximum current, I_{max})는 각각 방출전류가 $0.1\mu\text{A}$ 에 도달했을 때 인가전압이 1.0kV일 때, 흐르는 전류로 정의하였고, 그 결과를 표1에 정리하였다. 다층의 완충박막을 사용한 시편C와 D가 상대적으로 우수하였고, 그 중 완충박막으로 AlNi/TiN이 증착된 텅스텐 팁(시편D)의 전계방출 특성($V_{th}=2.08\text{V}/\mu\text{m}$, $I_{max}=202\mu\text{A}$, $\beta=10792$)이 가장 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(24h)에 걸쳐 CNT가 코팅된 텅스텐 이미터의 방출 전류의 안정성(stability)을 실험하였다. 그림3에 삽입된 그림은 텅스텐 팁과 양극사이에 600V의 전압을 인가 한 후, 24시간 동안 방출 전류의 변화를 정리하였다. 방출전류는 $10\mu\text{A}$ 에서 $2\mu\text{A}$ 로 감소되었지만, 평균 $4\mu\text{A}$ 를 유지하였다. 그러나 그림1의 (l)에서 알 수 있듯, 24시간동안 전자빔을 방출 후 텅스텐 팁 끝으로부터 $30\mu\text{m}$ 정도 CNT가 벗겨졌지만, 타 시편(그림1의 (i)~(k))에 비해 많은 CNT가 팁 끝에 존재함을 알 수 있었고, 기존 연구에 비해 향상된 결과였다[9]. 만약, 게이트 전극과 전자빔 집속장치를 추가한다면, 장시간 전자빔의 방출에 따른 전류변화를 줄일 수 있고, 보다 낮은 전압 구동을 통하여 CNT의 벗겨짐 현상을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

상기한 결과와 같이 나노크기를 갖는 텅스텐 팁 위에 CNT를 코팅한 이미터는 완충박막의 물질과 구조에 따라 구조적 물성과 전계방출 특성이 크게 좌우되었다. 특히 CNT와 텅스텐 팁 사이의 다층으로 구성된 완충박막(Al/Ni/TiN)을 사용한 전계방출기의 성능이 가장 우수하였는데, 그 이유는 다음과 같이 사료된다. Drop-off 방식으로 식각된 텅스텐 팁을 TiN을 이용하여 CNT 성장시 촉매가 텅스텐 팁 안으로 확산되는 것을 방지하였고, 두꺼운 Ni 완충박막을 이용하여 CNT 성장시 탄소 이온 혹은 라디칼(radical)의 벌크확산(bulk diffusion)을 유도하여 CNT와의 접착력을 향상 시켰을 것으로 고려된다. 또한 다층 완충박막의 가장 윗부분에 있는 Al 층은 촉매박



〈그림 3〉 CNT가 성장된 텅스텐 팁의 전류-전압 특성과 시간에 따른 방출 전류변화.

막과 상대적으로 큰 표면에너지(surface energy)를 가져, NH_3 플라즈마 전처리시 Ni 입자들의 이동(migration)과 응집(aggregation)을 적절히 억제하여 나노 크기를 갖는 촉매입자를 만들었고 CNT의 핵생성(nucleation)을 촉진하여 CNT 성장을 원활히 해주었으며 그때 생성된 매우 안정된 물질로 알려진 Al_2O_3 는 큰 전류 방출시 CNT와 텅스텐 팁 사이의 강력한 접착층 역할을 수행하는 것으로 사료된다[10].

3. 결 론

본 연구에서는 고해상도용 x-선 장치의 구현을 위해 나노크기를 갖는 원뿔 형태의 텅스텐 팁 위에 다양한 완충박막을 증착 시킨 후, ICP-CVD 방법으로 직접 성장시킨 CNT의 구조적 물성과 전계방출 특성을 평가하였다. 그 중 Al/Ni/TiN의 다층 완충박막을 사용한 시편에서 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, 방출전류의 24시간의 안정성 실험에서도 뛰어난 결과를 도출하였다. 이러한 결과를 토대로 향후 제작된 나노크기의 전자원을 x-선 장치에 직접 장착하여 고해상도 이미징을 얻을 수 있는 x-선 장치의 시험 연구를 진행할 계획이다.

본 연구는 한양대학교 「전자재료 및 부품 연구센터」의 기가재를 이용하여 수행되었음.

[참고 문헌]

- [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. 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, 1529-1533, 2001.
- [4] J. Robertson, "Growth of nanotubes for electronics", Materials Today, 10, 36-43, 2007.
- [5] R. T. K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments", Carbon, 27/3, 315-323, 1989.
- [6] S. K. Srivastava, V. D. Vankar, and V. Kumar, "Growth and microstructures of carbon nanotube films prepared by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process", Thin Solid Films, 515, 1552-1560, 2006.
- [7] 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.
- [8] R. Gao, Z. Pan, and Z. L. Wang, "Work Function at the tips of multiwalled carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 78, 1757-1759, 2001.
- [9] 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, "in press".
- [10] C. K. Park, J. P. Kim, S. J. Yun, Y. K. Kim, W. Kim, and J. S. Park, "Field emission Properties of carbon nanotubes grown on a submicron-sized tungsten tip in terms of deposition conditions of a buffer layer", Diamond 2007, Berlin, Germany.