

탄소나노튜브 방출원을 통한 초소형 질량분석기의 이온화 향상

논 문

58-5-21

The Improvement of the Ionization on Micro Mass Spectrometer using Carbon Nanotube Emitter

송 성 호* · 한 규 성* · Nguyen Tuan hong** · 이 순 일** · 양 상 식†
(S. H. Song · Kyu Sung Han · Nguyen Tuan hong · S. I. Lee · Sang Sik Yang)

Abstract - Recently, mass spectrometers are widely used for in-situ chemical analysis. It has rapid response and high sensitivity. In this paper, we present the fabrication and test of a cold cathode emitter for micro mass spectrometer using CNTs (Carbon nano tubes). The CNTs have good mechanical, electrical and chemical characteristics. So they have a long life time and strong robustness. The micro mass spectrometer is composed of the glass substrate and the silicon substrate. The glass substrate is constructed by electrodes for TOF(Time-of-flight) which analyze an ion with mass to charge ratio as ion separator. The silicon substrate is highly doped wafer which is patterned for gate electrode and then 100 nm dry etching to grow the CNTs as the electron emitter. The CNTs are grown by HFCVD (Hot filament chemical vapor deposition) with sputtering the catalyst. We successfully attained to grow the CNTs and to test the characteristics.

Key Words : Micro mass spectrometer, Ion source, Electron emitter, Carbon nanotube, Micromachining

1. 서 론

질량분석기는 기초과학, 생명공학, 화학공학과 같은 순수 과학에서 응용과학까지 폭넓게 활용되고 있으며, 최근에는 환경에 대한 관심이 커지면서 대기의 분석과 배출가스의 감시 및 제어장비에 이용되고 있는 추세이고 또한 생화학무기 검출 같은 군사 분야 및 우주 연구에도 활용도가 증가하고 있다. 질량분석기는 분석하고자 하는 시료의 질량대전하비를 측정하여 대상 시료의 종류를 결정한다. 질량분석기는 크게 3 부분으로, 분석대상 시료를 이온화하는 이온발생기, 생성된 이온을 질량대전하비로 나누는 이온부리기 그리고 이온을 감지하는 이온검출기로 구성된다.[1-2].

현재 상업적인 질량분석기는 매우 크고 비싸며 많은 양의 구동전력을 필요로 한다. 이러한 단점을 극복하기 위해 질량분석기의 소형화에 대한 연구가 집중되기 시작했다. Tuszewski는 소형 자계 질량분석기를 제작하였으며[3], Diaz는 반지름 2 cm의 전계, 자계 분리기를 90° 실린더 모양으로 제작한 이중초점 자계 질량분석기를 개발하였고 무게는 0.8 kg이며 소비전력은 2.5 W이다[4]. Orient는 16 개의 금속 봉을 4 × 4 배열로 소형의 사중극자 질량분석기를 제작하였고[5], Gecar 역시 사중극자 질량분석기를 제작하였

는데 초소형 전자기계 시스템 (MEMS) 기술인 깊은 실리콘 식각과 포토리소그래피를 사용하였다[6]. 특별히 본 연구에서는 초소형 시간 비행형 질량분석기를 기반으로 연구하였다. 또한 이온 발생기의 연구도 활발하게 진행되고 있다. 대표적인 방법을 살펴보면 방출된 전자가 주입된 시료의 분자에 직접 부딪쳐서 분자를 쪼개어 이온화시키는 전자 충돌법, 반응기체에 전자를 충돌시켜 이온화시키고 이때 생성된 양이온들이 시료에 충돌함으로써 이온화시키는 화학이온법, 글리세롤 용액 매트릭스와 응축된 상태의 시료에 고에너지 (수 KeV)의 크세논 또는 아르곤등의 원자를 충돌시켜 이온화하는 고속 원자 폭격법, 고분자물질의 분석에 주로 이용되고 캘리포늄 광원에서 나오는 고에너지(수 MeV)의 분열파편에 의해 이온화되는 플라즈마 탈착법, 시료 매트릭스에 직접 레이저를 조사하여 발생하는 포톤에 의해 이온화 되는 매트릭스-보조레이저 탈착/이온화법, 액체의 분무에 의해 이온화되는 전기 분무 이온화법 등이 있다.

본 논문에서는 가장 쉽게 가스분자를 이온화시킬 수 있고 제어가 수월한 전자 출동법을 사용한다[8-10]. 이전에 발표하였던 전자 출동법 이온화원으로는 열전자 방출원인 필라멘트구조와 냉음극 방출원 탄소나노구조 등이 있다.[11-12]. 열전자를 방출하는 필라멘트의 소재로는 니켈과 텅스텐이 있는데 니켈필라멘트의 경우 양극 전압이 1500V 일 때 방출 전류가 0.28 μA로 낮게 측정되었으며 니켈의 녹는 점이 낮아 전압을 인가하여도 쉽게 산화되고 끓어지므로 짧은 수명이 단점이 있다[1]. 이러한 수명의 단점을 보완하기 위하여 니켈을 텅스텐으로 교체하였는데 다루기가 매우 어려워 제작의 어려움이 있고 텅스텐의 물리적 특성상 측정된 전류가

* 준회원 : 아주대학교 전자공학과 석사과정

** 비회원 : 아주대학교 에너지시스템학부

† 교신저자, 정회원 : 아주대학교 전자공학과 교수·공학박사

E-mail : ssyang@ajou.ac.kr

접수일자 : 2008년 12월 22일

최종완료일자 : 2009년 2월 3일

8nA로 매우 작은 단점이 있다[1]. 또한 열전자 방출을 이용한 방출원은 대부분 소비전력이 높고 고온을 발생하며 수명이 짧고 방출되는 전자의 양이 적다. 이 단점을 개선하기 위한 탄소나노구조 전계 방출의 경우, 양극에 800V를 인가하였을 때 발생된 전류는 약 18.5 μ A이다[12]. 또한 탄소나노섬유의 경우에는 양극에 1000V를 인가하였을 때 발생된 전류는 약 24 μ A이다[13]. 본 논문에서는 높은 종횡비를 갖는 탄소나노튜브를 사용함으로써 낮은 전압에서도 높은 전류를 얻고자 한다. 탄소나노튜브는 그 구조적 특징으로 인해 전기적, 기계적, 화학적 장점을 가지고 있어서 디스플레이, 수소 저장장치, 화학센서, AFM 팁으로 활용된다[14-16]. 본 논문에서는 앞서 연구된 탄소나노구조나 탄소나노섬유보다 더 성능이 향상된 전자 방출원을 제작하고 시험한 결과를 보여준다.

2. 초소형 질량분석기의 원리

2.1 탄소 나노 튜브를 이용한 전자 방출원

본 논문에서는 탄소나노튜브를 이용한 냉음극 전계방출 방법으로 시료를 이온화시키는 방법 중 전자 충돌 이온화법에 대해 연구한다.

전계방출 현상은 전공 내에 있는 금속표면에 높은 전계가 인가될 경우, 금속표면의 전공준위가 전기장의 세기에 따라서 기울어지게 되고 얇아진 전위장벽을 전자가 통과하는 양자역학적 터널링 효과에 의해 전자가 진공상태로 방출된다. 이때 방출되는 전류밀도 J (A/cm^2)는 Fowler-Nordheim 식에 의해 식 1과 같이 표현된다[17-20].

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\Phi} \exp(-6.87 \times 10^7 \frac{\Phi^{3/2}}{E}) \quad (1)$$

여기서 E 는 인가전계 (V/cm), 그리고 Φ 는 일함수 (eV)이다. 이 식에서 알 수 있듯이 전기장이 셀수록, 일함수가 작을수록 전계방출 전자가 발생하기 쉬워져 전류가 증가한다. 전기장의 세기는 전자를 방출하는 물질표면의 형태에 따라 달라지며, 인가전압이 V 일 때 기하학적 인자 β 로 나타낼 수 있다.

$$E = \beta V \quad (2)$$

여기서 기하학적 인자 β 는 식 (3)과 같이 높이 h 에 비례하고, 반지름 r 에 반비례한다.

$$\beta \approx \frac{h}{r} \quad (3)$$

따라서 전계방출이 이루어지는 냉음극의 높이가 높고 반지름이 작고, 냉음극의 일함수가 작으면, 전기장의 세기가 클수록 높은 전계방출 전류를 얻을 수 있게 된다[21-23].

2.2 비행 시간차 질량 분석법

본 논문에서는 제작방법이 간단하며 빠른 검출속도가 장점인 비행 시간차에 의해 이온을 분리하는 방법인 시간비행형 분리부를 마이크로머시닝 기술을 이용하여 제작한다.

본 논문에서 제작한 초소형 질량분석기의 원리는 그림 1과 같다. 비행 시간 (TOF) 방법의 원리는 캐소드에서 생성된 전자가 애노드를 향하여 방출되었을 때 시료도입부를 통하여 들어온 가스분자와 물리적으로 충돌하고 이때 생성된 가스이온은 반발전극과 첫 번째 가속전극 사이에서 머물러 있게 된다. 이후 가속전극에 펄스신호의 전압을 인가하면 머물러 있던 이온들이 가속전극을 통해 가속되어 검출기로 향하게 된다. 이온화된 가스분자가 동시에 출발하여 가속구간을 거치면서 각각의 질량대전하비에 의해 비행시간 차이가 발생하게 되는데, 이 차이를 이용하여 질량을 분석하는 방법이다. 즉, 이온화된 가스분자 중 무거운 분자는 가벼운 분자보다 같은 구간을 비행했을 때 검출기에 더 늦게 도달하게 되는 것을 이용하는 방법이다.

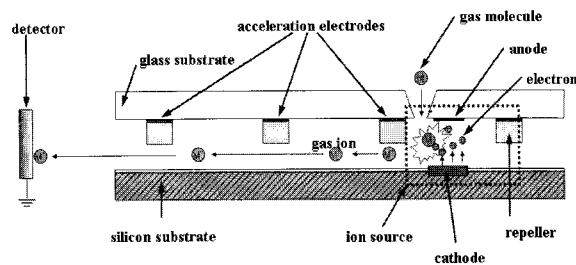


그림 1 초소형 질량분석기의 원리

Fig. 1 Principle of micro mass spectrometer

3. 초소형 질량분석소자의 구조

초소형 질량분석소자는 시료도입구와 이온분리부 그리고 전자방출원으로 구성되고 그림 2와 같이 유리기판과 실리콘 기판으로 이루어진다.

유리 기판에는 시료도입구와 전자방출에 이용되는 애노드 전극 그리고 이온분리부로 되어 있다. 시료도입구는 애노드와 이온분리부 사이에 위치하고 있으며 애노드는 캐소드의 정 수직방향에 위치한다. 비행시간차 방식의 이온분리부에 필요한 반발전극과 가속전극은 니켈 전기도금을 통하여 약 100 μ m 높이로 제작한다. 각 전극간 거리는 2 mm이며 가속전극 중간에는 이온이 검출기로 비행할 수 있도록 200 μ m의 통로가 제작된다.

실리콘 기판에는 애노드에 마주하는 냉음극 탄소나노튜브 캐소드가 있다. 탄소나노튜브는 삭각된 실리콘 웨이퍼 안쪽에 성장되고 그 면적은 1.5 \times 0.5 mm^2 이다. 제작된 유리와 실리콘 기판의 간격은 스페이서를 사이에 두어 약 400 μ m이다. 그 결합은 그림 2의 구조도를 통하여 알 수 있다. 제작된 크기는 초소형 질량분석소자의 전체 크기는 18.5 \times 17 \times 2 mm³이다.

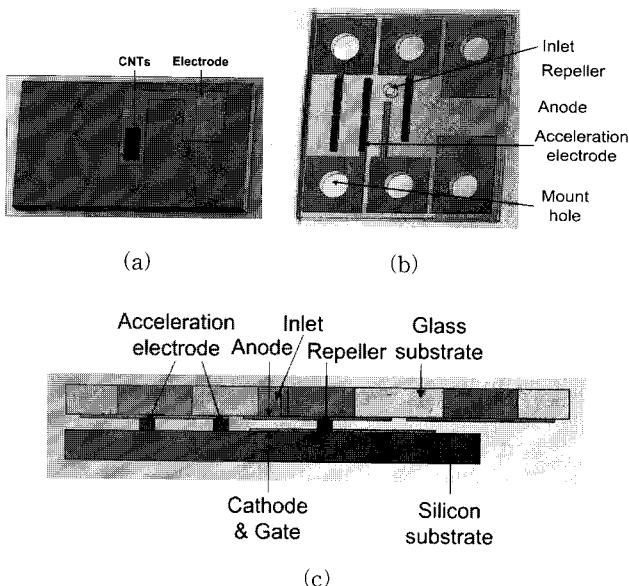


그림 2 초소형 질량분석소자 구조

(a) 실리콘기판 (b) 유리기판 (c) 결합 후 단면도
Fig. 2 The structure of micro mass spectrometer device
(a) silicon substrate (b) glass substrate
(c) cross section view of assembled device

4. 초소형 질량분석소자의 제작공정

4.1 유리 기판 제작

유리 기판의 제작공정도는 그림 3과 같다. 애노드전극과 이온분리부가 제작되는 유리 기판의 경우 실리콘 기판과의 결합이 용이하도록 Borofloat 33 유리 웨이퍼를 사용한다. 스퍼터링을 통하여 500Å/2500Å 두께로 Ti/Au 층을 만들고 감광제(AZ1512)를 스핀 코팅하여 그림 3의 (ii)와 같이 이온 분리부의 각 전극과 애노드전극을 패턴하고 Ti/Au 층을 식각한다. 패턴된 웨이퍼에 후막감광제(JSR THB-151N)을 스핀 코팅한다. 그림 3(iii)에서 형성된 감광막의 두께는 100 μm이다. 이온분리부의 전극에 맞게 패턴하여 니켈도금을 위한 두꺼운 주형을 완성한다. 높은 전극을 형성하기 위하여 96시간동안 성장시켜 100 μm의 니켈전극을 제작한다. 주형으로 사용된 JSR을 그림 3(v)와 같이 전용제거제를 사용하여 제거하고 가스의 시료도입구를 위하여 그림 3(vi)와 같이 구멍을 뚫어서 유리 기판을 제작한다.

4.2 실리콘 기판 제작

실리콘 기판의 제작공정도는 그림 4와 같다. 실리콘 기판은 고농도로 불순물이 주입된 525 μm 두께의 n-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 이 실리콘 웨이퍼는 면저항이 0.001~0.003 Ω·cm이며 마치 금속과 같은 전기적 특성을 지닌다. 먼저 절연층을 형성하기 위해 열산화막을 2 μm로 두껍게 성장시킨다. 산화막 위에 전극으로 사용될 Ti/Au를 500Å/3000Å 두께로 스퍼터링 한다. 게이트전극 모양을

형성하기 위해서 감광제(AZ1512)를 사용하여 패턴한 다음 Ti/Au를 식각하여 전극을 제작한다. 그 후 캐소드부분을 개방해주기 위하여 감광제(AZ4620)를 10 μm 두께로 스핀 코팅해준 후 패터닝한다. 이 감광막은 나중에 lift-off 공정시 회생층으로 사용되며 또한 건식식각 시 다른 부분의 보호층 역할을 한다. 이렇게 개방된 곳의 Ti/Au를 식각하고 이를 자기정렬마스크로 사용하여 패터닝 없이 산화막을 식각한다. 탄소나노튜브를 성장시켜주기 위하여 개방된 실리콘 웨이퍼를 건식식각을 이용하여 100 μm 식각한다. 스퍼터링 시 절연문제를 해결하기 위해 포토리소그래피를 한 단계 더 진행한다. 그리고 탄소나노튜브 성장 시 촉매층이 실리콘 기판으로 침투하는 것을 막기 위하여 10nm의 보호층으로 알루미늄을 증착하고 그 위에 탄소나노튜브 성장을 위한 촉매층으로 스퍼터링을 통해 철을 3nm 두께로 증착한다. 그리고 lift-off 공정을 통해 불필요한 촉매층은 제거되고 HFCVD 방법으로 플라즈마 전처리 후 탄소나노튜브를 성장하여 실리콘 기판을 완성한다. 성장한다. 그럼 5에서 원하는 곳에만 탄소나노튜브가 성장되었음을 확인할 수 있다.

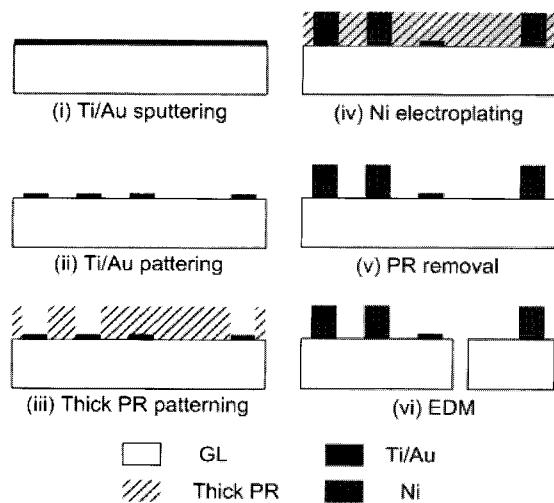


그림 3 유리기판 제작 공정도

Fig. 3 The fabrication process of the glass substrate

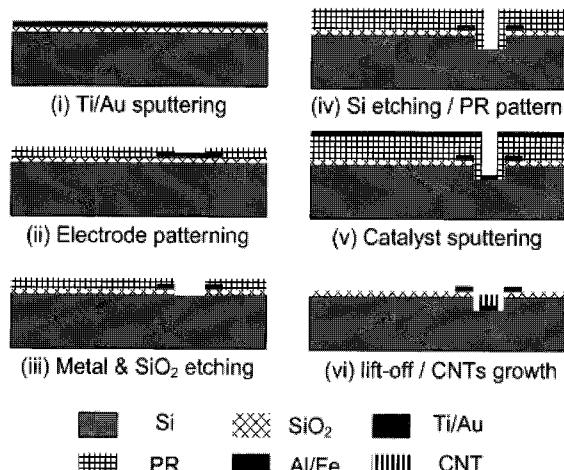


그림 4 실리콘 기판 제작공정도

Fig. 4 The fabrication process of the silicon substrate

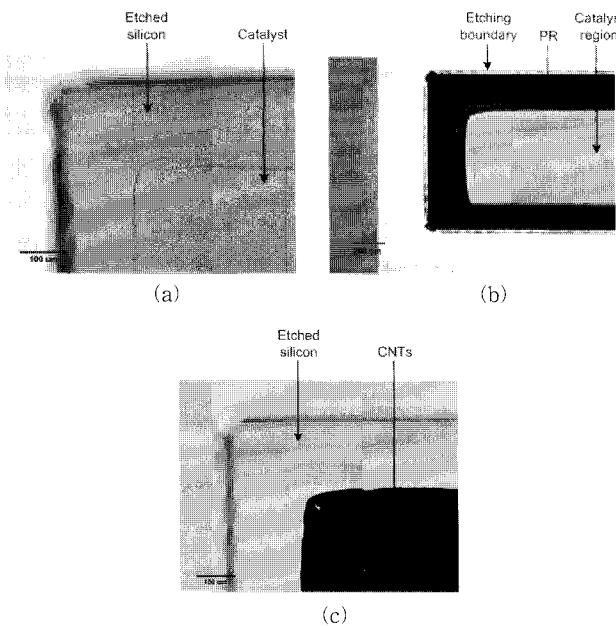


그림 5 제작된 CNT의 현미경 사진

(a) PR 패턴 (b) 측매 증착 후 PR제거 (c) CNT 성장
Fig. 5 The microscope photograph of fabricated CNT
 (a) PR pattern (b) PR removal after catalyst sputtering
 (c) CNT growth

5. 실험과 결과

5.1 제작 결과

그림 6(a)는 애노드전극과 시료 도입구 그리고 가속전극이 제작된 유리기판 사진이다. 확인 할 수 있다. 또한 그림 6(b)는 탄소나노튜브 캐소드가 제작된 실리콘 기판이다. 그림 7은 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. 사진을 통해서 약 $47\text{ }\mu\text{m}$ 로 성장된 탄소나노튜브를 확인할 수 있다. 최종적으로 제작된 유리·실리콘 기판은 캐소드와 애노드를 수직으로 정렬한 후 가장자리를 고전공에서 사용하는 에폭시로 결합하여 준다. 결합 후 캐소드와 애노드 사이의 거리는 약 $400\text{ }\mu\text{m}$ 이다.

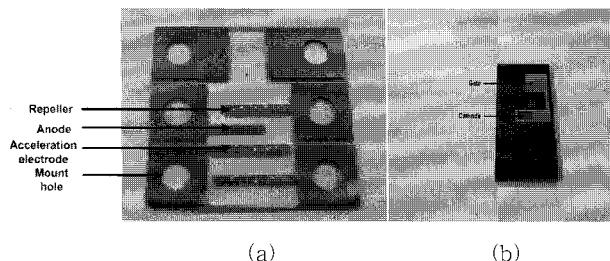


그림 6 제작된 초소형 질량분석기의 사진

(a) 유리 기판 (b) 실리콘 기판
Fig. 6 The photograph of the fabricated micro mass spectrometer
 (a) glass substrate (b) silicon substrate

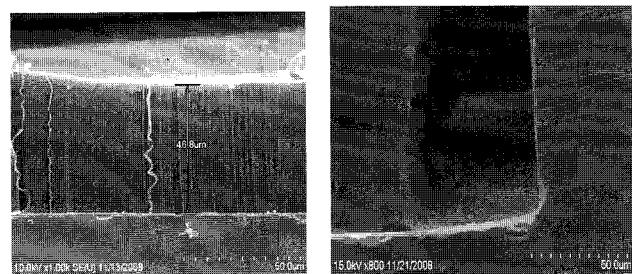


그림 7 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진

Fig. 7 The SEM image of the grown carbon nanotubes

5.2 특성 실험 결과

전계방출특성을 측정하기 위하여 5×10^{-6} torr의 진공챔버에 시편을 장착한다. 측정에 사용된 장비로는 고전압전원-측정 장치와 고전압전원 그리고 디지털멀티미터이다. 제작된 디바이스의 전계 방출 특성을 측정한다. 애노드에 인가하는 전압을 0V 에서 550V 로 올려주며 전류 변화를 측정한다.

그림 8은 전계방출특성 측정에 대한 결과그래프이다. 그림 8(a)는 전류-전압 곡선이고, (b)는 그에 상응하는 F-N plot이다. 애노드의 전압이 550V 일 때 측정된 전류는 약 $30\text{ }\mu\text{A}$ 이다. 전류-전압 곡선을 선형 연구들과 비교하였을 때, 보다 뛰어난 성능을 보여줄 수 있고, F-N plot이 직선을 형성함을 통해 전계 효과에 의한 전자 방출임이 확인된다.

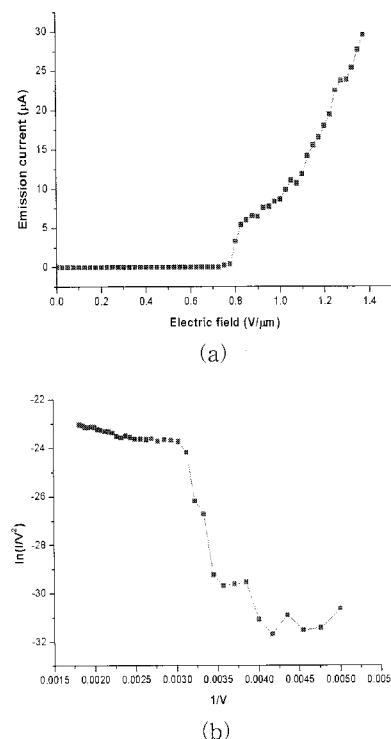


그림 8 전계 방출 특성

(a) 전류-전압 곡선, (b) F-N plot
Fig. 8 The field emission properties
 (a) measured I-V curve of anode, (b) F-N plot

그림 9는 애노드 전압이 1200 V 일 때의 캐소드 안정성 실험 결과 그래프이다. 초기 몇 분 동안의 불안정한 전류는 일부 불안정한 CNT 표면과 주변의 오염원 때문인 것으로 보이며 이내 안정된 전류를 보임을 알 수 있으며 실험은 8000초 (약 2시간 15분정도) 동안 진행되었다.

그림 10은 본 연구실에서 이전에 연구한 전자 방출원들의 전류-전압 곡선과 본 논문의 결과를 비교하여 본 그림이며 본 논문에서 제작된 전자방출원이 기존의 필라멘트와 탄소나노파티클, 탄소나노섬유보다 더 낮은 전압에서 더 좋은 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 식 (3)에서와 같이 β 값이 탄소나노튜브가 탄소나노파티클이나 탄소나노섬유보다 높기 때문에 더 높은 인가전계가 형성하게 되어 이런 특성을 보임을 알 수 있다.

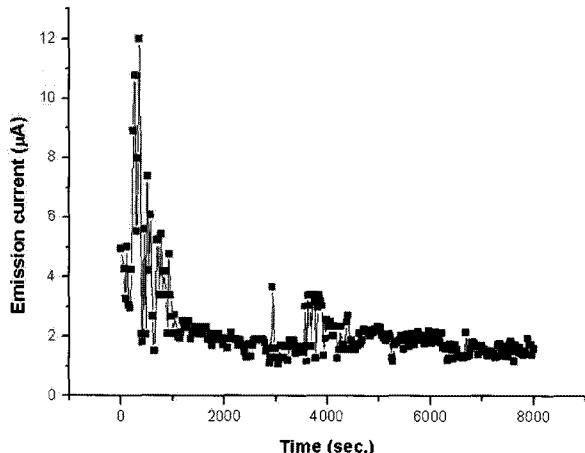


그림 9 시간경과에 따른 전계방출 전류 안정성 측정

Fig. 9 The stability test of field emission current with the passage of time

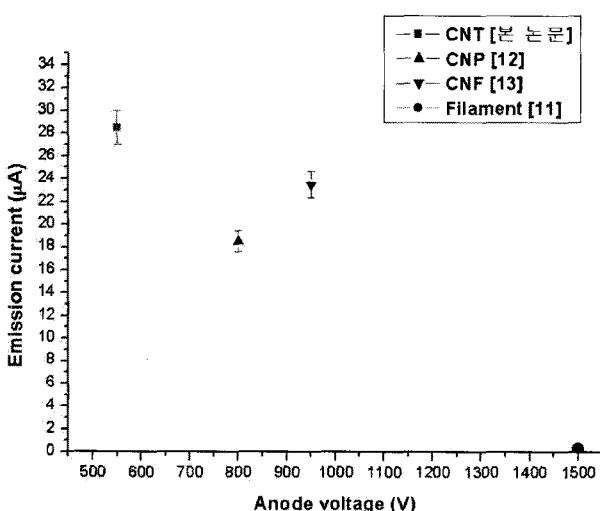


그림 10 선형 연구와의 특성 비교 (괄호 안 숫자는 참고문헌)

Fig. 10 The characteristic comparison with fore-research
(The number of square bracket is reference)

6. 결 론

본 논문에서는 탄소나노튜브의 기하학적 특성에 따른 탁월한 전자방출특성을 이용하여 초소형 질량분석기의 이온화원에 사용될 수 있는 전자방출원을 제작하였다. 자기정렬 기법을 사용하여 포토리소그래피를 줄인 결과, 제작방법이 간단하고 또한 고농도 도핑웨이퍼를 사용하여 캐소드전극을 따로 형성할 필요가 없어 공정의 단계가 간략하다. 탄소나노튜브 전자방출원 제작은 기존의 금속을 이용한 필라멘트 전자방출원보다 공정을 제어하기가 쉬워서 제작하기가 훨씬 수월하다. 이로 인해 제작되는 시편의 수율이 향상 된다. 또한 기존의 열전자방출방식보다 방출되는 전자의 양과 수명이 탁월하다.

본 논문에서는 전자방출원을 포함한 이온화부와 가속전극을 포함하고 있는 이온분리부의 구조를 제작하였고 추후에 많은 이온 분리 시험결과가 얻어질 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] F. A. White, George M. Wood, "Mass Spectrometry: Applications in Science and Engineering", A Wiley-Interscience Publication (1986)
- [2] E. Constantin, A. Schnell, "Mass Spectrometry", ELLIS HORWOOD (1991)
- [3] Tuszewski M, Rev. Sci. Instrum., 67, 2215 (1996)
- [4] Diaz J. A., Giese C. F. and Gentry W. R., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 12, 619 (2001)
- [5] Orient O. J., Chutjian A. and Garkanian V., Rev. Sci. Instrum., 68, 1393 (1997)
- [6] Geear M, Syms R. R. A., Wright S. and Holmes A. S., IEEE J. Microelectromech. syst., 14, 1156 (2005)
- [7] H. J. Yoon, H. Kim, E. S. Choi, S. S. Yang, K. W. Jung, Sensors Actuators A, 97–98, 441 (2002)
- [8] M. J. Kang, Polymer Science and Technology, 17, 3 (2006)
- [9] H. B. Oh, Polymer Science and Technology, 15, 1 (2004)
- [10] K. P. Wyche, R. S. Blake, K. A. Willis, P. S. Monks, A. M. Ellis, Rapid Commun. Mass Spectrom., 19, 3356 (2005)
- [11] S. H. Song, N. T. Hong, J. D. Han, S. S. Yang, S. Lee, The 38th KIEE Summer Conference, 1528 (2007)
- [12] H. J. Yoon, S. H. Song, N. T. Hong, K. W. Jung, S. Lee, S. S. Yang, J. Micromech. Microeng., 17, 1542 (2007)
- [13] H. J. Yoon, S. H. Song, N. T. Hong, K. W. Jung, S. Lee, S. S. Yang, J. Elec. Eng. & Tech., 3, 1, 121 (2008)
- [14] W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Lee, M. J. Yun, J. H. Kang, Appl. Phys. Lett., 78, 1547 (2001)
- [15] K. A. Dean, B. R. Chalamala, J. Appl. Phys., 85, 3832 (1999)

- [16] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, Science, 287, 622 (2000)
- [17] 김명수, “질량 분석학”, 민음사 (1987)
- [18] R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. London A119, 173 (1928)
- [19] J. M. Houston, Physical review, 88, 2 (1952)
- [20] W. S. Cho, et al., IEEK, 35, 8, 895 (2008)
- [21] J. S. Hwang, et al., IEEE Review on Advances in Micro, Nano and Molecular Systems, 1, 557 (2006)
- [22] J. B. Cho, S. Lee, H. J. Yoon, S. S. Yang, K. H. Koh, J. Vac. Sci. Technol. B, 26, 2, 689 (2008)
- [23] Irma Lavagnini, “Quantitative Applications of Mass Spectrometry”, JOHN WILEY & SONS, LTD (2006)

저 자 소 개



송성호 (宋成鎬)

1982년 2월 12일생 2000년 충주대학교
제어계측공학과 졸업. 2009년 아주대학교
대학원 전자공학과 졸업(석사).
Tel : 031-219-2488
E-mail : sungho017@ajou.ac.kr



한규성 (韓奎成)

1983년 8월 7일생. 2009년 아주대학교 전
자공학부 졸업. 현재 동 대학원 전자공학
과 석사과정.
Tel : 031-219-2488
E-mail : huhuragu@ajou.ac.kr



Nguyen Tuan Hong

1978년 3월 10일생. 2001년 Hanoi
University of Technology. 2005년
Vietnam National University. 현재 아주
대학교 에너지시스템학부 박사과정.
Tel : 031-219-2582
E-mail : hongnt@ajou.ac.kr



이순일 (李淳一)

1959년 12월 1일생. 1982년 서울대 자연
대 물리학과 졸업. 1984년 동 대학원 물
리학과 졸업(석사). 1989년 Michigan
State University 졸업(공박). University
of Cambridge 연구 조교수. 현재 아주대
에너지시스템학부 교수.

Tel : 031-219-2582

E-mail : soonil@ajou.ac.kr



양상식 (梁翔植)

1958년 1월 16일생. 1980년 서울대 공대
기계공학과 졸업. 1983년 동 대학원 기계
공학과 졸업(석사). 1988년 U.C. Berkely
졸업(공박). New Jersey Institute of
Technology 연구 조교수. 현재 아주대
정보통신대 전자공학부 교수.

Tel : 031-219-2481

E-mail : ssyang@ajou.ac.kr