

탄소나노튜브 전극으로부터 전자방출에 의한 진공도 측정

Measurement of Vacuum Pressure by Electron Emission from Carbon Nanotube Emitters

김성진^{1,a}, 조규환¹, 김성엽¹, 전재옥¹, 이상훈¹, 최복길²

(Seong-Jeen Kim^{1,a}, Kyu-Hwan Cho¹, Seong-Yeob Kim¹, Jae-Ok Jeon¹, Sang-Hoon Lee¹, and Bok-Gil Choi²)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have been well known as electron emitters for field emission applications like FEDs. In this work, we propose as new application a vacuum sensor using CNTs and discuss its current-voltage characteristics as a function of vacuum pressure. The proposed sensor, based on electrical discharge theories in air gap well-known as Townsend theory and as Paschen's law, works by figuring out the variation of the dark current and the initial breakdown voltage depending on the vacuum pressure of air which can ionize through collisions with the electrons accelerated by high electric field.

Key Words : Carbon nanotubes, Vacuum, Paschen, Dark current

1. 서론

지금까지 알려진 진공 센서(혹은 진공게이지)의 종류는 매우 다양하다. 저진공 게이지인 가이슬러관으로부터 열전쌍(thermocouple) 게이지, 다이아프랙(혹은 피에조 저항) 진공게이지, 피라니(Pirani) 진공게이지와 고진공 게이지인 페닝(Penning) 진공게이지 및 이온 게이지(ion gauge)등을 열거할 수 있다. 이들 센서는 감지 물질의 탄성, 전기저항, 압전효과, 전리·방전 및 열전도도 등의 변화를 통해 압력을 측정하므로 동작원리가 제각기 다르고, 측정할 수 있는 진공도의 범위에서도 차이를 보인다. 이 중에서 전계방출 현상을 이용한 페닝 게이지와 이온게이지는 고진공을 인가하여 중성 가스와 가속된 전자의 충돌에 의한 전리 현상으로부터 나타나는 전류의 변화를 통해 진공도를 측정한다.

탄소나노튜브는 우수한 물리적, 화학적 특성 때문에 여러 분야에 응용이 기대되고 있다. 대표적으로 에미터(emitter)전극으로 활용한 전계방출형 디스플레이[1,2], 수소 저장성을 이용한 2차 전지[3], 단일 전자 트랜지스터를 비롯한 극소형 소자[4] 등을 꼽을 수 있으며, 이 중에서 시장규모가 큰 평판 디스플레이 분야인 전계방출 디스플레이(FED: field emission display)와 진공형광 디스플레이(VFD: vacuum fluorescent display)등의 다양한 진공 재료[5-7]로 활용한 연구가 가장 활발하게 보고되고 있다. 탄소나노튜브는 우수한 도전체이다. 또한 진공에서 높은 용융점과 화학적으로 안정되고 뾰족한 형태를 갖추고 있어 저전압에서도 쉽게 전계방출을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 간단한 합성공정으로 제작할 수 있는 장점들을 갖추고 있어 진공재료로서 유리하다.

본 연구에서는 이러한 탄소나노튜브의 우수한 전자방출 특성을 활용하여, 새로운 응용분야로서 진공게이지의 전극으로 사용한 소자를 제작하고, 진공도에 따른 전자방출 특성에 대해 고찰하였다. 이를 위해 그림 1과 같이 2개의 전극을 갖는 소자를 제작하였다. 전자방출을 위한 음극은 탄소나노튜브를 이용하였으며, 두 전극을 절연시키기 위해

1. 경남대학교 전자전기공학부
(경남 마산시 월영동 449)
2. 공주대학교 정보통신공학부
a. Corresponding Author : sjk1216@kyungnam.ac.kr
접수일자 : 2005. 1. 14
1차 심사 : 2005. 3. 30
심사완료 : 2005. 4. 12

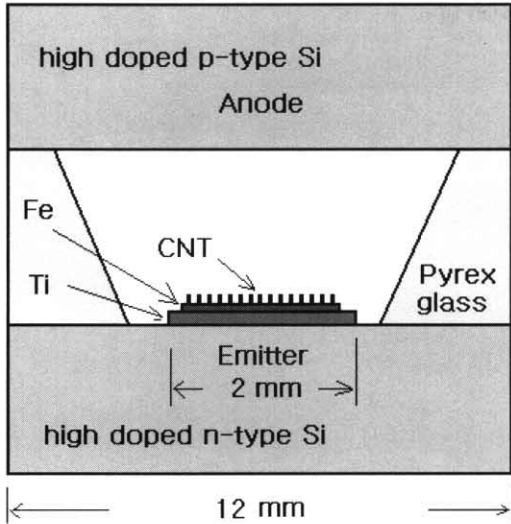


그림 1. 소자의 단면 구조.

Fig. 1. Cross-section diagram of the device.

보래분사법으로 가공한 파이렉스 유리를 채택하여, 최종적으로 실리콘전극과 유리사이를 양극 접합시켜 완성하였다.

2. 소자 제작

제작할 소자의 구조는 고농도로 도핑된 p형 실리콘의 양극, 절연층 역할을 하는 파이렉스 유리의 스페이서층, 그리고 탄소나노튜브가 덮힌 고농도로 도핑된 n형 실리콘의 음극으로 구성된다. 탄소나노튜브 전극은 n형의 실리콘 기판 위에 점착성(adhesion)을 높이기 위해 티타늄(Ti)을 100 nm 정도로 증착한 후에 Fe 금속 촉매제를 두께 10 nm 정도로 전자빔 증착법(e-beam evaporation)으로 입히고, 패터닝한 후에 열화학증착(thermal CVD) 방법으로 850 °C 온도에서 탄소나노튜브를 합성시켰다. 열화학 증착공정을 위해 소스가스로 10 분 동안 아세틸렌(C₂H₂)를 주입하였으며, 수직으로 배열된 다중벽 탄소나노튜브는 길이가 약 10 μm 정도로 저밀도 탄소나노튜브가 성장되었다.

한편 절연을 위해 두 전극(양극과 음극)사이에는 절연내력이 우수하고, 기계적 강도가 높은 파이렉스 유리를 스페이서층으로 사용하였다. 파이렉스 유리는 공기가 순환될 수 있도록 가공하기 위해, 실리콘 공정에서처럼 패턴 마스크를 제작하여, 보래 분사(sand blast)방법으로 에칭하였다. 파이렉스

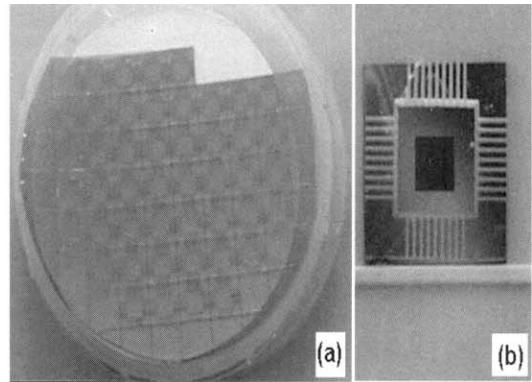


그림 2. 가공된 파이렉스 유리 (a)와 양극접합으로 실리콘-유리가 분딩된 사진 (b).

Fig. 2. Images of patterned pyrex glass (a) and Si glass combined by anodic bonding process (b).

유리를 에칭한 사진이 그림 2(a)와 같으며 4 인치 웨이퍼 크기에 맞추어 제작하였다. 모래 분사법에 의한 미세 유리 가공은, MEMS 소자를 제작할 때 단결정 실리콘이 KOH 용액속에서 이방성 에칭되는 것처럼 유리의 에칭 방향이 일정하기 때문에 V자 홈으로 가공된다.

그리고나서 최종적으로 400 °C에서 양극접합법에 의한 실리콘과 유리를 결합하였다. 즉 분딩 기술을 이용하여 양극(p-Si)과 스페이서(파이렉스 유리)층을 결합하고, 다시 탄소나노튜브가 덮힌 음극(n-Si)과 스페이서층과 결합하는 2번의 분딩 공정을 적용하여 완성하였다. 그림 2(b)는 탄소나노튜브가 있는 에미터(음극)와 파이렉스 유리사이 양극접합법으로 완성된 결과를 보여주고 있다.

위와 같이 제작된 소자들은 진공도에 따른 전류-전압특성을 측정하기 위해 진공챔버내에 시료를 놓고 피드쓰루(feed through)를 통해 외부 전압을 인가하였다. 진공 챔버내의 진공도 측정은 Granville-Phillips사의 피라니 게이지를 사용하였으며, 진공도가 10⁻³ Torr이하에서 최대 1 kV의 직류전압을 인가하여 전류-전압 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기체 공간을 두고 두 전극사이에서 전압을 인가하면 전류의 크기에 따라 그림 3과같이 암전류, 글로우 및 아이크 영역으로 구분되는 전류 전압 특성

이 나타난다. 초기의 낮은 전압 영역에서는 암전류(dark current)가 흐른다. 암전류는 방전 공간에 존재하는 극히 미약한 수의 공간 전자들이 전계에 의해 드리프트되어 나타난다. 그러나 전압을 증가하면, 전자는 더욱 가속되어 중성 기체와 충돌하면서 양이온과 자유전자를 생성하고, 이들은 서로 반대방향으로 드리프트한다. 여기에서 양이온은 이동 중에 전자와 재결합으로 소멸하는 양이 극히 적으므로 대부분 음극 표면에 도착하게 된다. 그리고 질량이 무거운 양이온은 음극 표면에 충돌하면서 전극 표면으로부터 이차 전자를 방출하게 되고 이들 전자는 다시 방전 공간으로 가속되면서 중성 기체를 이온화하고 전자와 이온이 증식된다. 궁극적으로 전자 눈사태가 일어나면서 지속 방전(혹은 불꽃 방전)을 동반한 절연파괴가 일어나게 된다. 이를 소위 타운젠트(Townsend) 방전이라 하며, 본 연구에서는 그러나 전류를 제한하는 직렬 저항을 연결하여 불꽃방전에 이르는 것을 차단하였다. 그림 3에서보면 부하선의 동작점(operating point, A)이 불꽃 방전 개시 전압(sparking voltage, V_s)보다 항상 낮게 유지하였다.

한편 타운젠트 방전이론[8]에 의하면, 충돌에 의한 전류 증배 계수(η)는 식 (1)과 같이

$$\eta = \frac{\epsilon^{ad}}{1 - \gamma(\epsilon^{ad} - 1)} \quad (1)$$

로 주어진다. 여기에서 d 는 전극간의 거리, a 는 제 1 타운젠트 계수로서 이온화율을 나타내며, γ 는 제 2 타운젠트 계수로서 음극표면에서 이온 충돌에 의한 이차전자 발생율을 나타내며 기체의 성분과 전극 물질에 영향을 받는 상수이다. 이온화율 (a)는 식 (2)와 같이

$$\alpha = A p \exp\left(-\frac{Bp}{E}\right) \quad (2)$$

주어지며, n 은 기체 밀도, A 와 B 는 상수, E 는 전계를 나타낸다. 그리고 기체의 상태방정식은 식 (3)과 같다.

$$p = nkT, \quad (3)$$

여기에서 p 는 기체 압력, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도를 의미한다. 따라서 기체의 주어진 온도에 대해서 기체 압력과 밀도사이에 정비례관계가 성

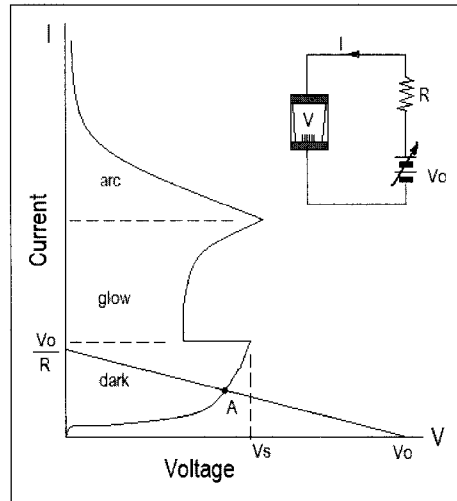


그림 3. 전형적인 방전 전류-전압 특성.
Fig. 3. Typical discharge current-voltage characteristic.

립하므로, 이온화율은 전계에 비례하고 기체 압력(혹은 밀도)에 영향을 받게 된다. 일반적으로 압력이 적어 진공상태에 가까워지면 밀도가 낮아져 전자의 충돌회수가 감소하기 때문에 이온화율이 떨어지고 결과적으로 전류 증배율이 낮아지게 된다.

그림 4는 제작한 소자를 가지고 진공 챔버속에서 전류-전압 특성을 측정된 결과이다. 상대적으로 고진공인 2.5×10^{-3} Torr에서는 1 kV를 인가하여도 미약한 암전류 성분만이 관측된 반면에, 7.0×10^{-2} Torr에서는 약 520 V부터 충돌 전리현상에 의해 전류가 급증한 현상이 보이기 시작하였다. 즉 압력이 작을수록 암전류가 낮아지는 결과임을 알 수 있다.

한편 기체 공간상에서 불꽃방전을 일으키는 전압에 관해서는 파셴의 법칙(Paschen's law)이 설명해 주고 있다. 즉, 평등전계내의 방전 개시 전압(V_s)은 온도가 일정한 기체에 대해서 기압(p)과 전극간의 거리(d)와의 곱인 pd 의 함수로 주어짐을 파셴이 밝힌 것으로

$$V_s = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln M_d} = f(pd) \quad (4)$$

로 주어진다.

여기에서 $A' = An/p$, $B' = Bn/p$, M_d 는 방

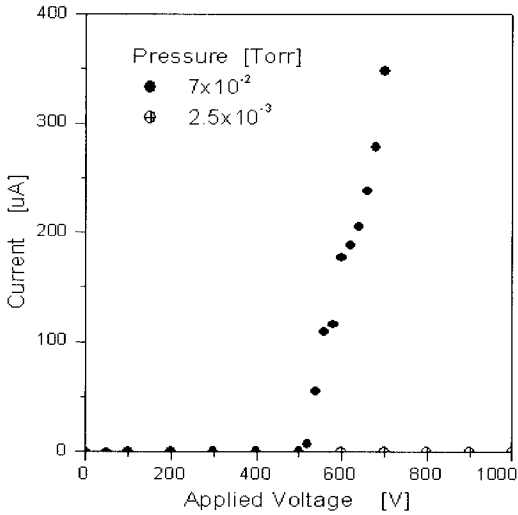


그림 4. 진공도에 따른 전류-전압 특성 곡선.
Fig. 4. Dependence of current-voltage curves on vacuum pressure.

전이 개시될 때,

$$M_d = \ln(1 + 1/\gamma) \quad (5)$$

로 주어지는 상수이다. 파센의 법칙은 저진공영역에서 pd의 감소와 더불어 방전 개시 전압(Vs)이 증가함을 밝힌 것이다. 즉 압력(p)이 적고 진공상태에 가까워지면 기체분자가 적어져서 전자의 충돌 회수가 감소하기 때문이며, 반면에 전극간의 거리(d)가 적어지면 거리가 전자의 평균자유행정이하로 되기 때문에 전리에 필요한 에너지를 얻을 만큼 가속을 받지 못하기 때문에 방전이 일어나기 어렵게 된다. 그림 5는 소자를 가지고 공기의 진공도에 따라 측정된 것이다. 본 연구에서는 실험을 단순화하기 위해 방전 개시 전압(Vs)의 정의를 전류가 0.1 mA가 흐르는 전압으로 정의하였으며, 전극간의 거리(d)는 0.5 mm로 고정하였다. 그림 5의 결과는 파센의 곡선에서 예견된 양상과 같이, 압력이 높아질수록 방전 개시 전압은 낮아졌으며, 2.1×10^{-1} Torr의 진공도에서 약 380 V로 관측되었다.

일반적으로 방전현상은 전극에 손상을 일으킬 수 있기 때문에, 전극 재료의 내구성의 평가가 필요하다. 그림 6은 2.5×10^{-3} Torr의 진공도에서 고전압을 인가하여 탄소나노튜브 전극의 열화(wear-out)특성을 측정된 결과이다. 24 시간동안 1 kV의 전압을 인가하여 측정된 결과, 전류는 650 μA에서

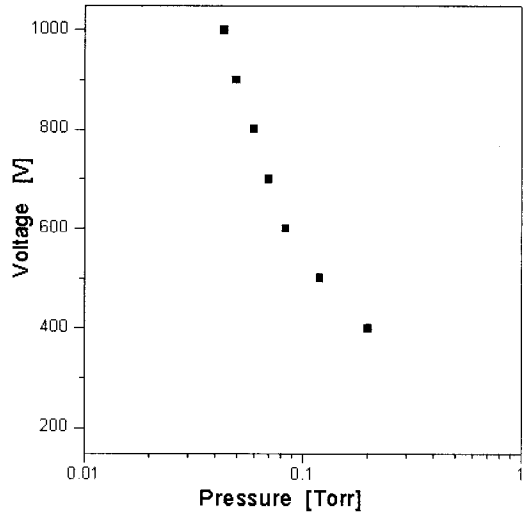


그림 5. 공기속에서 측정된 파센의 곡선.
Fig. 5. Paschen's curve measured for air.

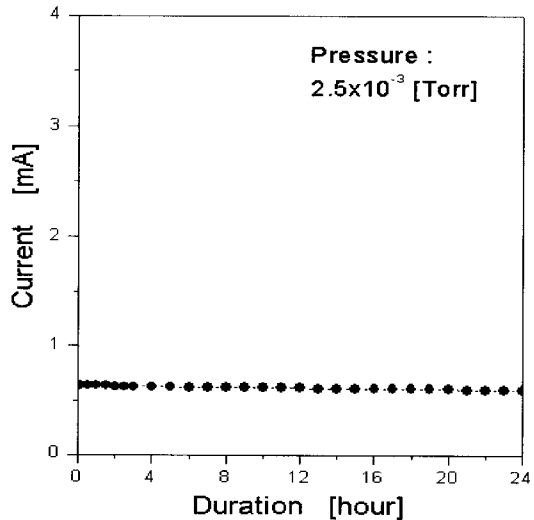


그림 6. 1 kV의 인가전압하에서 열화현상.
Fig. 6. Wearout at the applied voltage of 1 kV.

거의 변화가 없음이 나타났다. 이는 고전계에서도 탄소나노튜브의 물리적-화학적 안정성이 유지됨을 알 수 있다.

4. 결 론

탄소나노튜브는 진공에서 용융 온도가 약 2800

℃로서, 전극재료로서 널리 사용되고 있는 Mo의 2620 ℃보다 높을 뿐만 아니라 전자 방출을 위해 필요한 화학적, 물리적 특성이 우수하기 때문에, 새로운 전극재료로서 커다란 관심을 불러 일으켰다. 본 연구에서는 탄소나노튜브의 우수한 전자 방출 특성을 이용하여, $1 \sim 10^{-3}$ Torr의 진공도에서 최대 1 kV전압을 인가하여 전자충돌에 의한 중성 기체의 전리효과를 이용하여 전류의 변화를 측정하였다. 진공도의 측정은 기체 방전에 관한 파센의 법칙과 타운젠트 이론을 근거로 압전류의 크기와 방전 개시 전압의 변화를 측정함으로써 이루어졌다. 그 결과, 파센의 곡선으로부터 예측되었던 결과와 일치하는 양상을 얻었으며, 장시간 수명시간 검사에서도 큰 변화가 없는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 복직기초연구 (R05-2003-000-11165-0)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] P. G. Collins and A. Zettl, "A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, p. 1969, 1996.
- [2] W. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, "A carbon nanotube field-emission electron source", Science, Vol. 270, p. 1179, 1995.
- [3] Q. Wang, C. Zhu, W. Lie, and T. Wu, "Hydrogen storage by carbon nanotube and their films under ambient pressure", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 27, p. 497, 2002.
- [4] R. Martel, T. Schmidt, H. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 2447, 1998.
- [5] 김현주, 이동윤, 구보근, 이원재, 송재성, 이대영, "염료 감응형 태양전지의 상대전극 재료로서 탄소나노튜브의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1090, 2004.
- [6] 이정아, 문승일, 이윤희, 주병권, "집적화된 3극형 탄소나노튜브 전자방출원의 제작", 전기전자재료학회논문지, 17권, 2호, p. 212, 2004.
- [7] 이양두, 이정아, 문승일, 박정훈, 한중훈, 유재은, 이윤희, 남산, 주병권, "스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전계방출 특성", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 5호, p. 541, 2004.
- [8] M. Sedlacek, "Electron Physics of Vacuum and Gaseous Devices", Wiley, p. 385, 1996.