

Hot isostatic pressure을 이용한 CN nanofiber의 구조 및 전계방출 특성

Structure and field emission properties of carbon-nitrogen (CN) nanofibers obtained by hot isostatic pressure

*이양두, **V.D. Blank, D.V. Batov, S.G. Buga, ***남산 ****이윤희, *주병권
(**Yang-Doo Lee, **V.D. Blank, D.V. Batov, S.G. Buga
Sahn Nahm, *Yun-Hi Lee, *Byeong-Kwon Ju)

Abstract

Carbon-nitrogen (CN) nanofibers have been produced using a water cooled hot isostatic pressure (HIP) apparatus. The CN nanofibers were grown in random with the diameter of about 100 - 150 nm and the length over 10 μ m. Emission properties of CN nanofibers were investigated for spacing, between anode and cathode, variation. Then turn-on fields about 1.4 V/ μ m. The time reliability and light emission test were carried out for above 100 hours. We suggest that CN nanofibers can be possibly applied to the high brightness flat lamp because of low turn-on field and time reliability.

Key Words : carbon-nitrogen (CN) nanofibers, hot isostatic pressure, field emission

1. 서 론

Carbon nanotube(CNT)는 field emitter로서 high aspect ratio, a sharp tip, high chemical stability 그리고 high mechanical strength 성질을 가지고 있다. 1991년 일본 NEC의 Iijima에 의해서 arc discharge 방법으로 성장 시킨 carbon nanotube(CNT)를 처음으로 관찰한[1] 이후로 많은 그룹들에서 연구하였다. R. Kurt et al.[2] 은 C/N nanotubes의 전계방출 특성을 조사하였다. Plasma enhanced hot filament chemical vapour deposition (PE-HF-CVD)에 의해 형성된 Nitrogenated carbon (C/N) nanotubes의 형태는 직선적인 아닌 twist 모양이고, 그 길이와 직경은 각각 10 -50 μ m와 50 - 1000nm로 관찰되었다. C/N nanotubes의 nitrogen 농도는 4.3 % 이고, turn on voltage는 4.7 V/ μ m, 전류 밀도는 10 μ A/cm²로 측정되었다. F.G. Tarntair et al. [3] 은

microwave plasma CVD에 의해 quasi-aligned silicon carbon nitride (SiCN) nanotubes의 turn-on field 가 10 V/ μ m 이고, 전류 밀도 4.5 A/cm²에서 36.7 V/ μ m로 보고 되었다. V.D. Blank et al.[4,5]에 의해 처음으로 제안 된 High isostatic pressure (HIP) 방법으로 carbon nanostructures 성장 시켰고, 다른 CVD 방법보다 높은 nitrogen 농도를 얻었다.

본 연구에서는 HIP에 의해 형성된 CN nanofibers의 구조 및 nitrogen 농도와 전계 방출 특성을 분석 고찰하여, CN nanofibers를 전계방출 원으로 사용하여 평면광원으로 응용하고자 한다. 보다 안정적인 구동을 위한 10⁻⁵ Torr 이상의 고진공 실장기술, CN nanofibers 성장 및 증착 기술, FED용 형광체 관련 기술들을 이용하여 1인치 flat type lamp를 제작하였다.

2. 실험

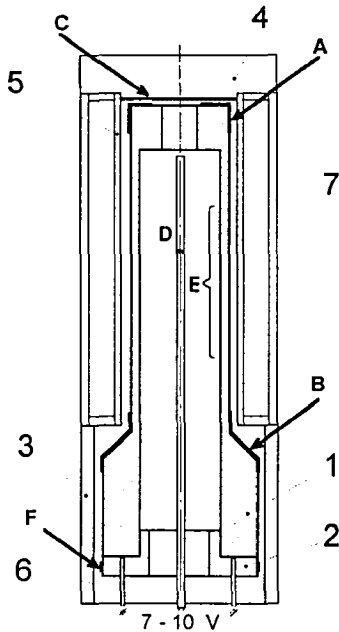


Fig. 1 The scheme of the heating unit of the HIP - apparatus .

- 1 - graphite heater; 2 - contacts;
- 3 - carbon ring; 4 - upper cover;
- 5 - heat shield; 6 - power supply;
- 7 - thermocouple. A - F - deposition zones.

Carbon source로서 carbon heater를 사용하였다. Graphite heater와 heat shielding의 모식도는 fig. 1에 보여주고 있고, A - F 부분에서 carbon deposit가 형성되었다. 상세한 실험 과정은 V.D. Blank et al. 에 나타나 있다 [4,5]. Ar과 N₂ 혼합 가스를 사용하여 75 MPa 압력으로 1400°C 이상의 온도에서 40분간 유지하였다. Carbon desposit는 scanning electron microscope(SEM: Hitachi S-4300) 와 scanning transmission electron microscope (STEM: VG 601 UX STEM)를 이용하여 분석하였다.

Cathode plate에 Cr로 cathode 전극을 형성 시킨 후 active area (1.84 x 1.84 cm : 1-inch) 내에 CN nanofibers를 screen printing을 실시하였다.

Anode plate는 ITO(Indium Tin Oxide)로 코팅된 soda lime glass를 사용하여 ITO 전극 및 active area를 형성시켰고, 그 위에 ZnS green 형광체를

증착 시킨 후 burn out 공정을 실시하였다. 전계 방출 측정은 vacuum chamber 내에 10⁻⁶ Torr의 압력 하에서 anode와 cathode의 gap을 300 - 900 μm 변화를 시켜 수행하였다. I-V와 Field emission lifetime은 F.u.g. Elektronik로 측정하였다. 상세한 실험 과정은 Y.D. Lee et al. 보여 주고 있다 [6]. Sealant는 glass frit를 사용하여 Cathode plate, anode plate와 exhaust tube(배기홀)를 각각 정렬시켜 N₂ 분위기로 420°C에서 소성시켰다. 이후 getter (ST122)를 배기용 세관 내부에 주입하고, 패널을 vacuum chamber에 연결한 후에 10⁻⁶ Torr까지 pumping-out 공정을 수행하고 유리세관을 용융시켜 봉지하였다. 패키징된 1-inch diode type CN nanofibers flat lamp를 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 HIP에 형성된 CN nanofibers의 SEM image를 보여주고 있다.

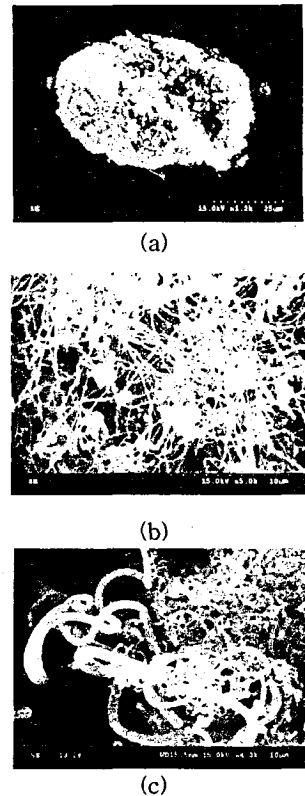


Fig. 2 SEM image CN nanofibers formed by HIP; (a) low magnification (x 1.2k), (b) high magnification (x 5k) and (c) spring-like nanofiber.

그림 2 (a)는 CN nanofibers cluster, (b)는 고배율로 측정하였고, (c)는 spring 같은 nanofibers를 보여 주고 있다. CN nanofibers의 직경은 100-150 nm 이고 길이는 10 μm 이상 이다. 그림 2 (b)를 보면 bamboo-like fibers, bead necklace-like structure와 spring같은 구조 등 여러 가지 형태의 CN nanofibers를 보여주고 있다. 이와 같이 nitrogen pressure의 영향으로 carbon deposit를 증가 시키고, 여러 가지 다른 구조가 관찰되는 것으로 기인된다.

Fig. 3은 bead necklace-like fibers의 HRTEM image를 보여 주고 있다. Electron energy loss spectroscopy (EELS) 분석에 의하면 nanofiber walls 쪽은 nitrogen 농도의 양이 작고 (point 1,2), 내부에는 8.4 % (point 4)로 측정되었다. 비록 구조 형성을 위한 nitrogen의 역할이 완전히 분명하지는 않지만 nitrogen의 존재가 원인이 되어 그들의 구조와 특성에 의해 설명될 수 있다고 판단된다.

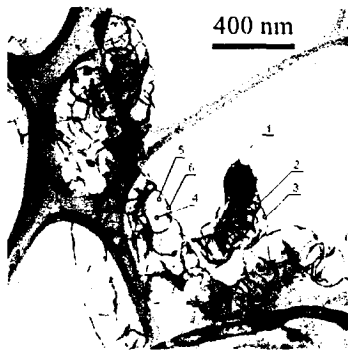


Fig. 3 HRTEM image of bead necklace-like nanofibers. (Nitrogen content: 1 - 2.5 \pm 0.4%, 2 - 2.6 \pm 0.5%, 3 - 7.4 \pm 0.2% 4 - 8.4 \pm 0.2%, 5 - 7.0 \pm 0.2%, 6 - 6.8 \pm 0.2%)

Fig. 4 는 spacer gap의 변화에 따른 CN nanofibers I-V curves를 보여 주고 있다. Anode 와 cathode 사이의 gap을 300 μm , 500 μm , 700 μm 과 900 μm 에서 turn on field 가 각각 1.56 V/ μm , 1.48 V/ μm , 1.2 V/ μm 와 1.44 V/ μm 로 측정되었다. 전 연 구에서 glass 위에 thermal CVD법 으로 직접 성장시킨 CNTs 의 turn on field가 약 3.4 - 3.6 V/ μm 를 보였고 [7], CN nanofibers가 다른 CNTs 보다 훌륭한 emission 특성을 보여주고 있다. 이것은

nitrogen의 영향과 CN nanofibers 구조 (표면에 defective sites의 존재) 때문이라 판단된다.

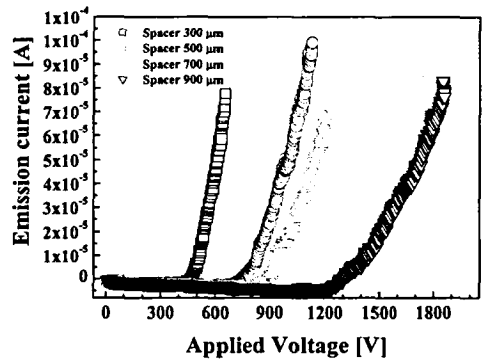


Fig. 4 Diode type nanofiber of anode current characteristic for applying voltage variation in vacuum chamber.

Fig. 5 는 패키징된 1-inch diode type CN nanofibers flat lamp 의 발광 이미지를 보여 주고 있다. 전면 발광이 관찰되고 있다.

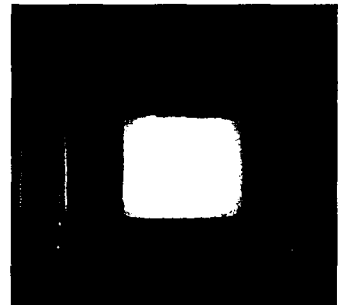


Fig. 5 Field emission image of CN nanofibers packaged applied electric field of 1.78 V/ μm

CN nanofibers의 emission stability는 1x10⁻⁶ Torr에서 수행하였다. Fig. 6은 1.36 V/ μm 을 유지 하면서 100시간 동안에 emission current stability 측정 한 데이터를 나타내 주고 있다. 초기 단계에서는 electric field stress 효과 때문에 emission current가 심하게 변동되지만 aging 후에는 안정화되고 200 μA 에서 전류 변동이 10 % 이내인 것으로 나타내 주고 있다.

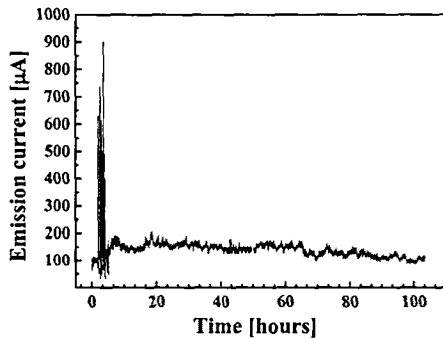


Fig. 6 Field emission lifetime (I vs time) of the CN nanofibers tested with applied electric field of 1.37 V/ μm

4. 결론

본 연구에서 HIP process에 의해 CN nanofibers를 성장시켰다. CN nanofibers가 CNTs와 다른 carbon nanofibers 보다 훌륭한 emission 특성을 가지고 있다. 이와 같은 CN nanofibers가 전계방출원으로 사용되면 고휘도 광원으로써 얇고 가벼우며 저소비전력, 대면적, 고휘도 CN nanofibers flat lamp 개발이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 핵심기반기술개발산업 중 산업기초기술연구개발사업의 지원으로 수행되었다.

참고 문헌

[1] S.Iijima, "HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON", Nature, 354, 56-58, NOV 7 1991.
 [2] R.Kurt, J.M. Bonard, A. Karimi, "Structure and field emission properties of decorated C/N nanotubes tuned by diameter variations", Thin Solid Films, 398-399 (2001), 193-198.
 [3] F.G. Tarntair, C.Y. Wen, L.C. Chen, J.-J. Wu, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, K. H. Chen, W. K. Hong and H. C. Cheng, "Field emission from quasi-aligned SiCN nanorods", Applied Physics Letters, 76, 2630-2632 (2000).

[4] V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, D. V. Batov, U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa and A. J. Harvey, "Transmission electron microscopy studies of nanofibers formed on Fe₃C-carbide", Diamond and Related Materials, 11, 931-934 (2002).

[5] V. D. Blank, I. G. Gorlova, J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, A. B. Ormont, E. V. Polyakov, J. Sloan, D. N. Zakharov and S. G. Zybtev, "The structure of nanotubes fabricated by carbon evaporation at high gas pressure", Carbon 38 (2000) 1217.

[6] Yang-Doo Lee, Duck-Jung Lee, Jeung Hoon Park, Jae-eun Yoo, Yun-Hi Lee, Jin Jang and Byeong-Kwon Ju, "유리기판 위에 성장된 카본나노튜브를 이용한 고휘도 램프 특성", KIEEME 춘계 학술대회논문집 89-92, 2002.

[7] Yang-Doo Lee, Duck-Jung Lee, Yun-Hi Lee, Jae-Eun Yoo, Jeung-Hoon Park, Bong-Chul Kim and Byeong-Kwon Ju, "Flat Lamp Fabrication Using CNTs Grown on Glass Substrate", IDW'02, (2002) 1903-1905.