

Arc-Discharge로 합성한 SWNT의 전계방출 특성

이현재, 이양두, 문승일, 황호수¹, 한종훈¹, 유재은¹, 남신², 주병권

한국과학기술연구원 마이크로시스템센터, ¹일진 나노텍, ²고려대학교 재료공학과

Field emission properties of SWNTs (single-walled nanotubes) synthesized by arc-discharge method

Hyeon-Jae Lee, Yang-Doo Lee, Seung-Il Moon, Ho-Soo Hwang, Jong-Hoon Han
Jae-Eun Yoo, Sahn Nahm, Byeong-Kwon Ju

Korea Institute of Science and Technology Microsystem center

II-Jin Nanotech, Korea Univ Department of Material Science and Engineering

Abstract

A diode structure of field emission lamps based upon carbon-nanotube is studied. The single-walled carbon nanotubes(SWNTs) were produced by arc discharge method. We made the 1-inch diode type flat lamp using CNTs. We applied anode voltage gradually to refine the field emission behavior of emitter in dynamic vacuum system to study the emission current, the brightness and efficiency, etc. The field emission properties was estimated by varying gaps between the cathode and anode, contents of the glass frit. The good luminous efficiency is showed in the gap 900 μ m, 1200 μ m and contents of the proper glass frit. For the upper conditions, the luminous efficiencies were respectively 23.30, 11.12 lm/W.

Key Words : Carbon nanotube, Field emission, Arc-discharge

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본 이지마 교수가 발견한 이래로 독특한 전기적특성 및 기계적특성이 알려지면서 많은 주목을 받고 있다.[1~4] 특히 탄소나노튜브는 전자 방출 효율이 높으며 열방출 특성, 전기전도도가 우수하여 전계방출 소스로써 미세한 구조의 전계 에미터(field emitter)에 전기장(electric field)을 인가하여 전공 속으로 전자가 터널링되어 형광체에 충돌시켜 화상을 표시하는 디스플레이소자로 연구가 활발한 연구가 진행되어 오고 있으며, Cathod ray tube(CRT)가 가지는 고화질, 얇은 시야각, 우수한 반응속도 등의 특성과 Liquid Crystal Display가 갖고 있는 저전압 구동 특성을 동시에 갖

추고 있다.[4~6]

본 논문에서는 스크린 프린팅(screen printing) 방법(325 mesh)을 이용하여 CNTs film을 형성한 후 애노드와 캐소드 사이의 갭의 변화와 glass frit의 함량에 따른 전계 방출 특성을 비교하였다.

2. 실 험

촉매로 Fe을 이용한 그래파이트 봉을 He 200torr 분위기에서 전기방전법(arc discharge methode)에 의해 순도34(wt%) SWNT(Single-walled nanotube)를 합성하였다. 그럼 1은 SWNT를 합성하는 간단한 개략도를 나타낸 것이다.

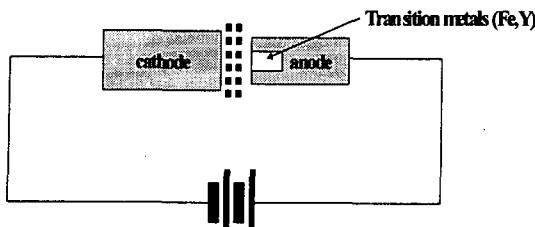


그림 1. SWNT를 합성하기 위한 전기방전모델

애노드와 캐소드의 전극으로 ITO(Indium Tin Oxide)가 증착된 soda lime glass를 이용하였다. CNTs는 전기방전법으로 성장시킨 SWNT를 사용하였고 CNTs Paste를 만들어 특성을 평가하는 전체적인 실험 공정은 그림 2와 같다.

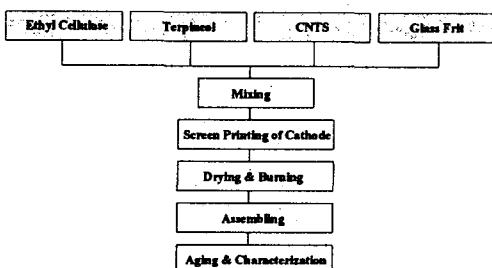


그림 2. CNT lamp의 특성평가 공정도

바인더 Ethyl Cellulose와 유기용매 α -Terpinol을 섞은 후에 Glass Frit 및 SWNT를 넣어 잘 분산되도록 ball miller을 이용해서 혼합하였다. Ethyl Cellulose는 프린팅을 쉽게 할 수 있도록 도와주고 α -Terpinol은 점도 조절을 위해서 부가되어 진다. 표1은 CNTs paste에 대한 glass frit 및 바인더 Ethyl Cellulose의 함량비율(wt%)이다.

표 1. 함량별 조건 (용매 α -Terpinol은 제외)

종류	Glass Frit + Ethyl Cellulose(wt%)
SWNT A	86.0
SWNT B	94.5
SWNT C	96.5
SWNT D	97.5

Soda lime glass 위에 ITO(Indium Tin Oxide)전극을 형성한 캐소드의 활성 면적(1cm x 1cm)에

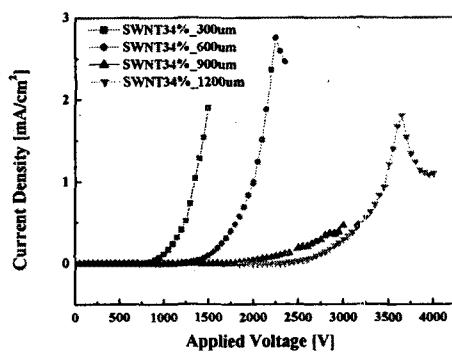
Thin Film Screen Printer를 사용하여 325 mesh로 CNTs를 10~15 μm 두께로 형성하였다. 형성된 CNTs film을 100°C에서 건조시킨 후 질소(N₂) 분위기에서 350°C 온도로 30분 동안 열처리 공정을 수행하여 바인더를 제거하였고 표면처리 과정을 통해서 CNT가 표면위로 잘 돌출되도록 만들었다. 애노드 기판은 ITO로 코팅된 soda lime glass를 사용하여 내부 발광 면적에 해당하는 1cm x 1cm영역에 ZnS green 형광체를 도포한 후 150°C로 건조하고 450°C로 열처리하여 바인더를 제거하였다. 애노드 기판과 캐소드 기판을 정렬하고 캡을 300~1200 μm 로 변화를 주어 진공 챔버 내(10^{-6} torr이하)에서 전계방출 특성을 관찰하였다. I-V는 컴퓨터 프로그램된 F.u.g Elektronix로, 인가 전압에 따른 휘도는 J17LumaColor (Tektronix)로 측정하였다. 또한 glass frit의 함량을 달리하면서 전계방출 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

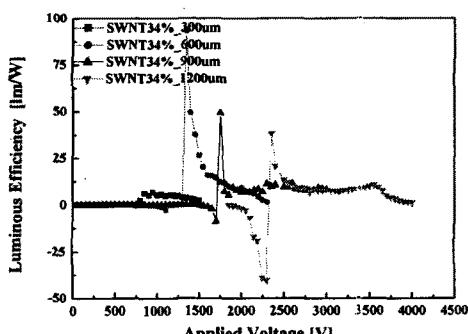
본 실험에서는 CNTs를 발광소스로 이용하여 1cm x 1cm 평판형 발광 램프를 구현하여 DC 구동으로 전류밀도, 휘도를 측정하고 실험 데이터를 통해서 효율을 계산하였다. 특히 애노드와 캐소드의 캡(gap)에 따른 전계방출 특성을 비교하였고 glass frit의 함량별 특성을 알아보았다. 발광 효율 계산식은 $lm/W = \frac{cd/A \times \pi}{V}$ 이다. 그림 3의 a)는 gap에 의한 전류밀도를 나타낸 그림인데 전계(electric field)가 균일하다고 가정할 때, $V = \int E \cdot dl$ 이므

로 $V = Ed$ (E:전계)로 쉽게 나타낼 수 있다. 즉 gap(d)이 가까울수록 전계에 의한 영향이 커져서 turn-on voltage가 작아짐을 알 수 있다. 휘도는 그림 (b)에서 보듯이 900 μm , 1200 μm 에서 더 우수한 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 이 실험에서 사용한 ZnS green 형광체계통은 인가전압이 5~10kV에서 우수한 발광 효율특성(약30lm/W, 낮은 인가전압 1.5~3kV에서는 10~20lm/W)을 나타내므로 캡(gap)이 커지면 인가전압도 높아지므로 휘도 면에서 더 좋은 결과를 얻을 수 있다. 일반적으로 에미터(emitter)에 인가되는 전계가 최대가 되고 방출원의 일함수가 최소가 되도록 설계하는 것이 작은 인가

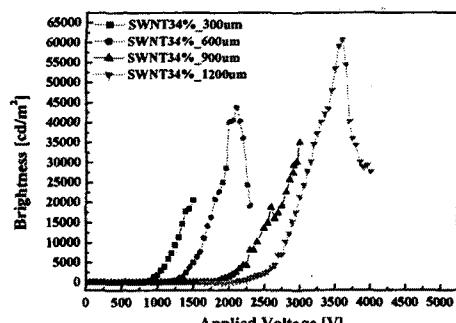
전압에서 큰 방출전류를 얻는데 매우 중요하며 이 것은 각각 CNTs의 구조와 재료적인 특성에 관계한다. 전계를 증가시키는 방법으로는 외부 인가 전압을 증가시키는 방법이 있으나 전공 절연파괴전압에 의해 제한을 받는다. 따라서 애노드와 캐소드의 전극 간의 거리를 줄이는 방법이 있는데 이 실험에서는 저전압 형광체가 아니고 CRT용 고전압 형광체이므로 낮은 인가전압에서 효율이 좋지 않았다. 그림(C)에서 초기에 발광효율이 순간적으로 크게 변동하는 것은 turn-on시의 불완전한 상황으로 극도로 미세한 전류의 초기변동(drift)현상이라 사료된다.



(a)



(b)



(c)

그림3. SWNT C의 전계방출 특성 (a) 전류밀도
(b) 휘도 (c) 발광 효율

그림 4는 함량별 발광 효율을 나타낸 그림이다. 함량 A는 glass frit을 넣지 않은 이유로 CNTs와 전극간의 접착이 좋지 않아 측정 시에 CNTs가 탈락되어 형광체에 흡착되어 손상을 주므로 효율이 낮은 반면에 적절한 glass frit(B, C의 경우)의 첨가는 CNTs paste의 CNTs 밀도 및 접착력에 영향을 주어 5~15% 발광효율 향상에 기여하게 되는 것으로 나타났다.

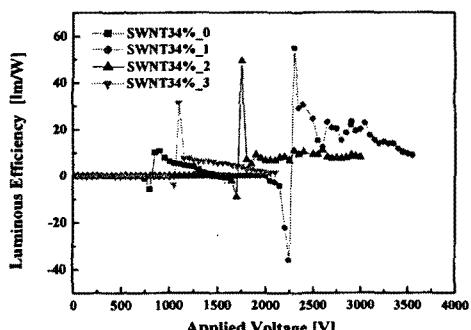


그림 4. Gap 900μm에서의 CNTs paste에 대한 바인더(binder) 및 glass frit의 함량별(wt%) 발광효율

표2는 특성 평가를 하기위해서 다양한 조건을 주

어 효율을 비교하였다. SWNT B, SWNT C함량에 캡(gap)이 900, 1200 μm 에서 발광 효율이 향상되었다. 900, 1200 μm 사이에서 절연 spacer 캡(gap)을 허용하고 다시 측정한다면 더 우수한 발광 효율이 나타날 것으로 추측된다.

표2. 바인더(binder) 및 glass frit의 함량과 캡(gap)에 따른 특성 비교실험 결과

Contents	Cap (μm)	Voltage (kV)	Current (mA/cm ²)	Brightness (cd/m ²)	Efficiency (lm/W)
SWNT A	300	0.90	1.04	7040	2.35
	600	1.10	1.88	3040	0.46
	900	1.05	0.32	6060	5.58
	1200	1.80	3.20	11300	0.62
SWNT B	300	0.95	1.15	13420	3.86
	600	1.75	0.60	18190	5.40
	900	2.90	0.06	12080	23.30
	1200	3.40	0.05	6250	11.12
SWNT C	300	1.20	0.31	5840	4.85
	600	1.65	0.24	10950	8.56
	900	2.60	0.21	18710	10.90
	1200	3.55	0.49	59100	10.68
SWNT D	300	1.05	1.39	11930	2.56
	600	1.20	0.15	3320	5.70
	900	1.40	0.21	6020	6.55
	1200	3.00	0.61	21500	3.66

4. 결 론

10^{-6}torr 의 진공도에서 평면형 발광모듈의 효율향상을 위하여 CNT paste에 대한 glass frit 및 바인더의 함량과 절연 spacer 캡(gap)에 따른 발광 특성을 평가하였다. 애노드와 케소드 사이의 캡(gap)이 900, 1200 μm 에서 높은 효율을 나타내었다. 이는 보다 낮은 캡(gap)에서 작은 인가전압에 의한 전류밀도는 증가하지만 이 실험에서 사용한 ZnS green 형광체계통은 인가전압이 5~10kV에서 우수한 발광 효율특성을 나타내는 CRT용 형광체이므로 캡(gap)이 낮은 300, 600 μm 에서 상대적으로 휘도가 낮게 나와 효율적으로 우수하지 못했다. 또한 glass frit의 B, C함량에서 대체로 좋은 발광 효율을 나타내었는데 이것은 적절한 CNTs의 밀도분포와 케소드 전극과의 양호한 점착력의 결과라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지자원 기술개발 프로젝트형 사업(2M13670)의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] Thomas W. Ebbesen, Carbon Nanotubes, CRC Press. Inc. (1997)
- [3] B .J. Yakobson and R. e. Smalley, American Scientist 85, 324 (1997)
- [4] P. M. Ajayan, "Nanotubes from carbon", Chem. rev 1787(1999)
- [5] 최원봉, 김종민, "Carbon nanotube field emission display", 한국전기전자재료학회지, Vol. 12, No. 7, pp. 7-11, 1999. 7.
- [6] 최원봉, 이내성, 김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이", 한국전기전자재료학회지, Vol. 13, No. 5, pp. 44-48. 2000. 5.
- [7] Walt A. de Heer. A. Chatelain, and D. Ugarte, Science 270, 1179 (1995).
- [8] [10] 이양두, 이덕중, 박정훈, 유재은, 이윤희, 장진, 주병권, "유리 기판위에 성장된 카본 나노 튜브를 이용한 고휘도 램프 특성", 전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, p. 89-92, 2002.