

탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이



최원봉
(삼성종합기술원)



이내성
(삼성종합기술원)



김종민
(삼성종합기술원)

1. 서론

탄소나노튜브는 1991년도 일본 이치마 교수가 발견한 이래로 특이한 전기적특성 및 기계적특성이 알려지면서 큰 주목을 받는 차세대 신소재 재료이다. 특히 나노크기의 디바이스에 대한 관심과 함께 고집적 메모리소자, 고용량 2차전지, 나노센서, 액츄에이터(actuator) 고강도 복합재료를 구현 할 가능성이 보고되고 있다.⁽¹⁻³⁾ 탄소나노튜브 관련 1995년도까지 발표된 논문의 수는 100여편에 불과 하였으나, 1999년 한 해만 550여편의 국제저널에 논문이 발표되었는데 이는 탄소나노튜브의 응용성이 대두되면서 연구가 과히 폭발적으로 진행되고 있음을 나타내고 있다. 탄소나노튜브의 전계방출(field emission)의 연구는 1995년 De Heer가 처음으로 탄소나노튜브의 전계방출 응용성을 발표한 이래 급속도로 연구가 진행하여 오고 있다.⁽⁴⁾ 이는 탄소나노튜브의 높은 aspect ratio(지름대 직경비)로 전자방출 효율이 높으며, 열방출특성 및 전기전도도가 매우 우수하며 완전한 구조를 지녀 진공에서의 이온충돌에 대한 내구성을 지니는 장점 때문이다. 본 논문에서는 탄소나노튜브의 전계방출에 관해 진행되고 있는 연구를 정리하고자 하였으며, 전계방출 특성 및 전계방출에 영향을 미치는 인자들에 관하여 언급하였고 마지막으로 본 팀에서 연구하고 있는 탄소나노튜브 전계방출 디스플레이를 간략하게 소개하였다.

2. 전계방출디스플레이 (Field emission display)

전계방출의 용어는 다음과 같이 정의 될 수 있다 "the emission of electrons from the surface of a condensed phase into another phase, usually a vacuum, under the action of a high electrostatic field."⁽⁵⁾ 전계방출은 열전자방출과는 달리 전자를 방출하는데 있어 열이 필요로 하지 않고 전기장(전계) 만이 필요로 하기 때문에 흔히 냉전자 방출(cold emission) 이라고도 한다. 기존의 FED는 그림 1에서와 같이 마이크로 크기의 정열된 금속팁 에서부터 방출되는

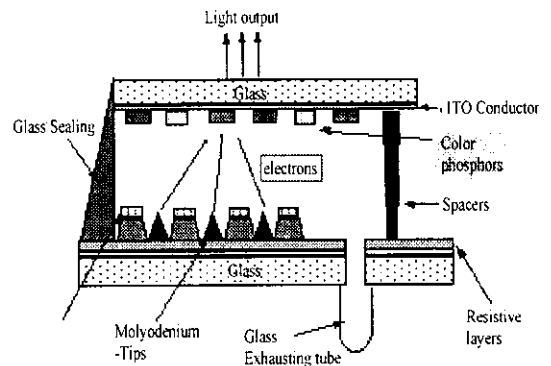


그림 1. 전계방출 디스플레이 (field emission display)의 개략도

전자들이 형광체 표면을 부딪혀 나오는 빛을 이용하여 디스플레이에 응용하는 것이다. 기존의 FED는 300 - 5000V 범위에서 동작하며 최근에는 기존의 CRT와 동질의 화면을 구현하는 것이 보고되어 오고 있다. FED 개발에서의 가장 어려움은 저전압에서 구동 가능한 고효율 형광체의 개발이며 타 디스플레이와 가격 면에서도 치열한 경쟁이 예상되고 있다.^[6]

2.1 탄소나노튜브의 전계방출 연구 현황

Wang 등은 arc-discharge법으로 제조된 나노튜브를 액폭시를 사용하여 혼합한 뒤 플라즈마 에칭으로 탄소나노튜브를 표면에 노출 시켰다. Turn-on field는 약 1V/ μ m이며 심한 degradation은 관찰 되지 않았다.^[7] Davydov등은 알루미늄 기판을 사용하여 패터닝 나노튜브 필름을 형성시킨 후 불규칙하게 배열된 나노튜브와 비교하였다. 패터닝으로 형성된 나노튜브 필름의 turn-on field가 현저히 낮았으며 field enhancement factor가 10배 이상 높음을 보고하였다.^[8] Bonard 등은 film transfer법으로 시편을 준비하여 탄소나노튜브의 형태에 따른 전자방출 특성을 비교하였다. 나노튜브 끝이 닫힌 cap형태의 single wall carbon nanotube (SWNT) 와 multi wall carbon nanotube(MWNT) 가 turn-on field가 낮았으며 SWNT의 field enhancement factor가 MWNT 보다 100배 이상 높았다.^[9] Saito 등은 MWNT의 끝 모양이 열린 구조가 turn-on 전압이 제일 낮으며 그 다음은 수소 분위기에서 제조된 MWNT, 끝이 닫힌 MWNT 순으로 전압이 올라간다고 하였다.^[10] Dimitrijevic등은 arc-discharge법으로 제조된 MWNT를 액폭시와 혼합하여 금속기판에 접착 시킨 후 amorphous carbon을 증착시켜 전계방출 특성을 비교하였다. 그들은 amorphous carbon의 영향으로 전계방출을 위한 전계가 낮아짐을 보고하였다.^[11] Bower 등은 정제된 SWNT film 과 기상화학증착법 (Chemical Vapor Deposition)으로 밀도가 높게 성장시킨 MWNT를 비교하여 SWNT의 threshold fields가 더 낮음을 보고하였다 (2.4 V/ μ m: SWNT, 3.5 V/ μ m: MWNT). 이상의 연구들로부터 탄소나노튜브의 형태가 전계방출 특성에 영향을 미침을 알 수 있으나 각 실험마다 다소 차이를 보이고있다. 그러나 일반적으로는 배열된 나노튜브가 그렇지 않은 것 보다, SWNT가 MWNT보다 turn-on field가 낮았다.

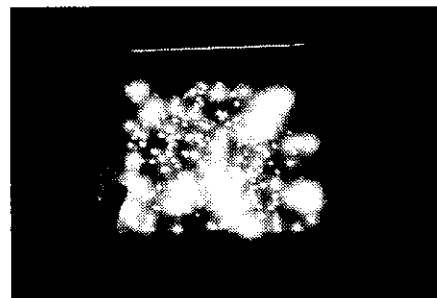
2.2 탄소나노튜브의 전계방출 응용

탄소나노튜브는 높은 coherence 와 좁은 영역의 field emission energy distribution을 나타내어 기존의 전자방출원 보다 더 높은 분해능의 전자방출원으로 사용될 가능성을 지니고 있다.^[13] 또한 Saito 등은 MWNT를 사용하여 cathode-ray tube를 제조하였는데 기존의 열전자 tube 보다 100배 더 밝고 수명도 8000시간으로 보고하였다.^[14]

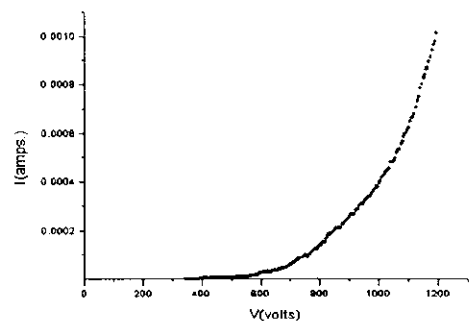
Zhou 그룹은 5 mm 직경의 SWNT를 사용하여 전류밀도 0.1A/cm², frequency가 0.5 - 3 GHz 로 동작 가능한 microwave generator를 발표하였다.^[15] 전계방출 디스플레이로의 응용은 Wang등이 32 x 32 matrix-addressable 동작 가능한 실험을 발표하였고 본 연구팀은 4.5 인치 와 9 인치 급의 칼라 전계방출 디스플레이를 발표하였다.^[16]

2.3 전계방출의 uniformity 문제

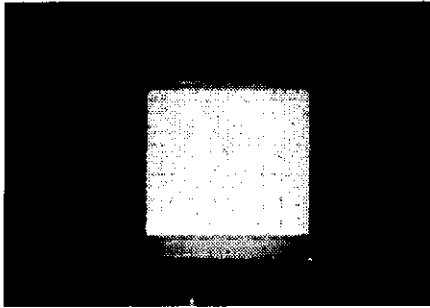
기상화학 증착법으로 일방향 성장시킨 탄소나노튜브를 Ren 등이 보고한 이후 여러 방법을 통한 성장방법이 소개되어 오고있다. 또한 이들의 전계방출 특성은 우수하리라고 예견하며 일부 그 결과가 보고되고 있는 실정이다.^[17,18] 그러나 이들의 실험은 I-V 데이터만 보여주고 있지, 실제 emission site를 관찰할 수 있는 전계방출 이미지는 보고되지 않았다. 실제 디스플레이에 적용하기 위해서는 전계방출의 균일성이 매우 중요하다. 이들 전계방출 균일성에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 탄소나노튜브들의 분포, 균일한 길이, 직경, chirality와 matrix 재료와의 접촉저항 및 튜브끝의 형상 그리고 표면작용기 등이 고려 될 수 있으며 회로구동 방법에도 영향을 받을 수 있다. 그림 2에는 균일한 emission sites를 갖지 않은 시료에서도 전계 방출의 전형적인 I-V 특성이 얻어질 수 있는 예를 보여 주고있으며 조절된 조건에서 균일한 전계 방출이 되는 전계방출 이미지를 비교하여 보여주고 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 4.5 인치 탄소나노튜브 디스플레이의 전계방출 이미지. 균일하지 않은 이미지(a)와 그 전계방출 특성곡선 (b), 표면처리를 통한 균일 전계방출 이미지 (c)

3. 실험 결과

본 연구팀에서는 탄소나노튜브 전계방출 디스플레이의 2극관 구조를 제작하여 99년 SID학회에서 데모한 바 있으며 그 칼라구현 이미지를 그림3에 나타내었다. 탄소나노튜브의 음극과 형광체가 도포된 양극관이 서로 마주보며 교차하는 곳에서 pixel을 이루고 있다.⁽¹⁸⁾

탄소나노튜브 음극은 정제된 탄소나노튜브를 유기바인더와 금속분말을 혼합한 뒤 패턴이 된 금속망을 압착으로 통과시켜 배열시키고 유기바인더를 가열시켜 제거시킨 후 탄소나노튜브가 배열된 구조를 얻게되었다(그림 4). 탄소나노튜브의 밀도는 $3\text{--}7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 로 탄소나노튜브 한 개당 수pico ampere의 전류가 방출되는 것으로 계산되었다.^(19, 22) 전체면적의 휘도 분포는 30~40% 위치에 따라 차이가 나지만 추후 표면처리와 회로구동방법을 변화시키며 휘도 분포차이를 줄일 수 있었다.

9인치 급의 탄소나노튜브 디스플레이를 그림 5(a)에 나타내었으며 회로구동으로 문자와 움직이는 이미지를 구현 할 수 있었다.⁽²⁰⁾ 확대된 pixel 이미지를 그림 5(b)에 나타내었

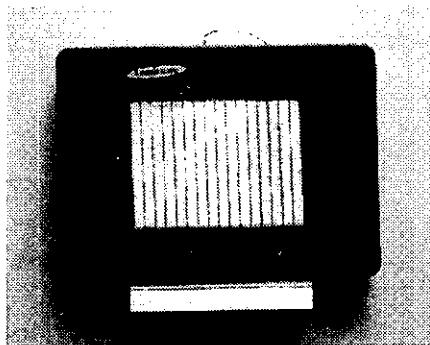


그림 3. 4.5 인치 탄소나노튜브 전계방출 디스플레이의 칼라 이미지⁽¹⁸⁾

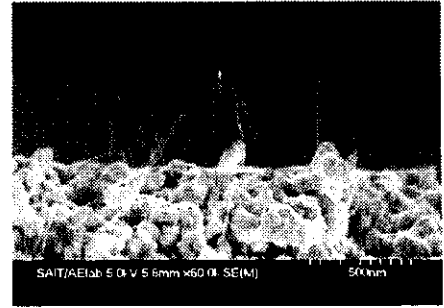


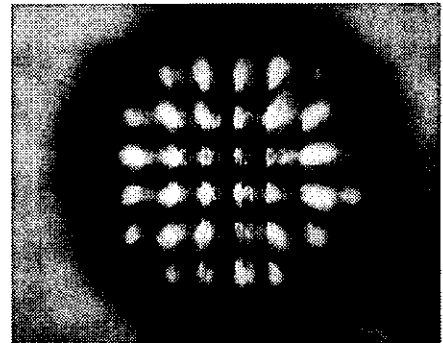
그림 4. 탄소나노튜브(SWNT)가 금속전극 위에 배열되어 있는 주사전자현미경 단면사진⁽¹⁵⁾

으며 색 분리가 잘 되어 있음을 알 수가 있다.

탄소나노튜브의 진공에서의 동작수명은 중요한 사항이며 디스플레이 구현시 중요하게 다루어야 할 문제이다. Dean 등은 SWNT를 고 진공에서 $3\mu\text{A}$ 전자방출시 350 시간이상 아무런 문제없이 동작한다고 하였으나 산소나 수분과의 반응으로 쉽게 손상을 입는데 그 원인을 reactive sputtering etching으로 규명하고 있다.⁽²¹⁾ 본 팀에서 제작한 디스플레이의 시간에 따른 전자방출 특성을 그림 6에 나타내었다. DC 전압으로 12시간 이상 작동시 안정한 거동을 나타내고 있다.



(a)



(b)

그림 5. (a) 9인치 탄소나노튜브 전계방출 디스플레이의 회로 구동 이미지. (b) 100배 확대된 Pixel 이미지⁽²⁰⁾

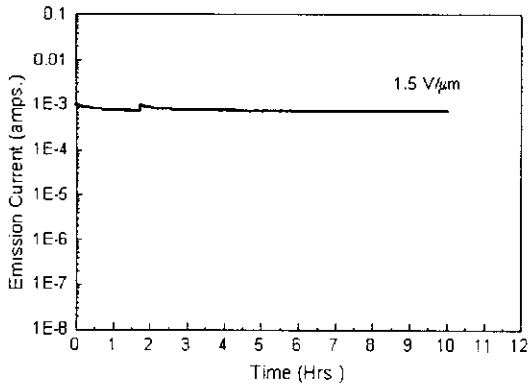


그림 6. 탄소나노튜브 전계방출 디스플레이의 시간에 따른 전자방출 특성

이상의 탄소나노튜브를 이용한 전계방출 디스플레이의 제작에는, 글래스 패키징 공정에 최고 450도 올라가는 저온공정이며 탄소나노튜브 1gram으로 100여장의 캐소드를 제작할 수 있으므로 저가로 제조할 수 있는 장점이 있다. 완벽한 디스플레이를 구현하기 위하여는 삼극관의 구조가 성공되어야 하는데 저온, 저가공정의 이점을 살린다면 차세대 평판 디스플레이로서의 가능성이 매우 크다고 할 수 있겠다.

참고 문헌

[1] B. I. Yakobson and R. E. Smalley, *American Scientist* 85, 324 (1997).
 [2] Thomas W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, CRC Press, Inc. (1997).
 [3] P. M. Ajayan, "Nanotubes from carbon", *Chem. rev.* 1787 (1999).
 [4] Walt A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179 (1995).
 [5] R. Gormer *Field emission and field ionization*, American Institute of Physics, New York, (1993).
 [6] B. R. Chalamala et al., *IEEE Spectrum*, April 42 (1998).
 [7] Q. A. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R.P.H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* 3308 (1997).
 [8] D. N. Davydov, P. A. Sattari, D. Almawlawi, A. Osika, L. Haslett, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* 3983 (1999).
 [9] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stocki, L.

Forro, A. Chatelain, *Appl. Phys. A* 245 (1999),
 [10] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, Y. Nishina, *Appl. Phys. A* 95 (1998).
 [11] S. Dimitrijevic, J. C. Withers, V. P. Mammanna, O. R. Monteiro, J. W. Ager, I. G. Brown, *Appl. Phys. Lett.* 2680 (1999).
 [12] C. Bower, W. Zhu, O. Zhou, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2000: in press.
 [13] M. J. Fransen, T. L. van Rooy, P. Krstic, *Appl. Surf. Sci.* 312 (1999).
 [14] Y. Saito, S. Uemura, *carbon* 169 (2000).
 [15] O. Zhou, Presented at 14th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg (Austria), (2000).
 [16] W. B. Choi, D. S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G. S. Park, and J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 75 3129 Nov. (1999).
 [17] Z. F. Ren et al., *Science* 282, 1105 (1998).
 [18] S. Fan, G. M. G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* 512 (1999).
 [19] Jong Min Kim, Won Bong Choi, Nae Sung Lee, Jae Eun Jung, *Diamond and Related Materials*, (2000) accepted for publication.
 [20] W.B. Choi, N.S. Lee, W.K. Yi, Y.W. Jin, Y.S. Choi, I.T. Han, D.S. Chung, H.Y. Kim, J.H. Kang, Y.J. Lee, M.J. Yun, S.H. Park, S. Yu, J.E. Jang, J.H. You, J.M. Kim, *SID 2000* (in submission).
 [21] K.A. Dean, B.R. Chalamala, *Appl. Phys. Lett.* 3017 (1999).
 [22] W. B. Choi, N.S. Lee, J.H. Kang, H.Y. Kim, D.S. Chung, S.Y. Chung, S.H. Park, and J.M. Kim, S.M. Lee, and Y.H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* May (2000) to be published.

저 자 약 력

성명 : 최 원 봉

❖ 학력

1986년 : 한양대학교 금속공학과 졸업(학사)

1988년 : 한양대학교 금속공학과 졸업(석사)

1997년 : (미) 노스캐롤라이나 주립대 재료공학박사

❖ 경력

1988년 ~ 1993년 : 국방과학연구소 연구원

1997년 ~ 1998년 : (미) 노스캐롤라이나 주립대 박사후
연구원

1988년 ~ 현재 : 삼성종합기술원 Display Lab. 전문연구원

✽ E-mail: wbchoi@sait.samsung.co.kr

성명 : 이 내 성

❖ 학력

1980년 ~ 1984년 : 서울대학교 금속공학(학사)

1984년 ~ 1986년 : 한국과학기술원 재료공학(석사)

❖ 경력

1986년 ~ 1989년 : 한국기계연구소 재료공학부 연구원

1990년 ~ 1991년 : 한국가스공사 연구개발원 연구원

1996년 ~ 1997년 : Pennsylvania State University,
Post-Doc

1997년 ~ 현재 : 삼성종합기술원 Display Lab. 전문연구원

✽ E-mail: nslee@sait.samsung.co.kr

성명 : 김 종 민

❖ 학력

1990년 홍익대학교 전기공학과 졸업(학사)

1986년 (미)뉴저지 Inst. of Tech. 전기공학과(석사)

1991년 (미)뉴저지 Inst. of Tech. 전기공학과(박사)

❖ 경력

1988년 ~ 1992년 : (미)육군연구소 Research Associate

1992년 ~ 1993년 : (미)MCNC Visiting 연구원

1993년 ~ 1994년 : (미)FED Co. Senior연구원

1994년 ~ 현재 : 삼성종합기술원 디스플레이 랩장

✽ E-mail: jongkim@sait.samsung.co.kr