

스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전계방출 특성

Field Emission Properties of Screen Printed Carbon Nanotubes

이양두¹, 이정아¹, 문승일¹, 박정훈², 한종훈², 유재은², 이윤희³, 남 산⁴, 주병권^{1,a}
(Yang-Doo Lee¹, Jung-Ah Lee¹, Seung-IL Moon¹, Jeung Hoon Park², Jong Hun Han²,
Jae-Eun Yoo², Yun-Hi Lee³, Sahn Nahm⁴, and Byeong-Kwon Ju^{1,a})

Abstract

Multi-wall carbon nanotubes(MWNTs) were synthesized by thermal chemical vapor deposition. The paste for screen printing was composed of MWNTs, organic vehicle and glass frit. Carbon nanotube paste was screen-printed on ITO(indium tin oxide) deposited soda lime glass, and then heat treatment was performed. Before the surface treatment, turn on field of derive was 2.6 V/ μ m. After the surface treatment, the value was changed into 1.8 V/ μ m. The anode current of the derive with 2.83 V/ μ m(turn on field) was changed 4 μ A into 390 μ A at 1,700 V. Adsorption effect of MWNTs onto phosphor of anode plate was observed by the field emission measurement and resulted in bad effects on properties of devices lifetime and emission lighting.

Key Words : Carbon nanotube, Screen printing, Field emission, Phosphor

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 다양한 구조의 aspect ratio로 인해 물리적, 화학적으로 독특한 성질[1,2]을 가지고 있을 뿐만 아니라 열전도도가 높고 속이 비어 있기 때문에 그 응용에 있어 다양한 분야의 연구가 진행되고 있다. 이와 같이 CNT의 특이한 구조로 인해 field emission display(FED) emitter, 반도체 디바이스, 수소 저장 재료, 각종 광원 등에서 응용 연구가 진행되고 있고 최근에는 FED 분야에서 전계 방출용 팁(emitter)으로 적용하고자 하는 연구가 시도되고

있다.

CNT를 합성하는 방법은 전기 방전법(arc discharge)[3], 레이저 증착법(laser ablation)[4], 플라즈마 화학 기상 증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition)[5], 열화학 기상 증착법(thermal chemical vapor deposition)[6] 등이 있다. 탄소나노튜브의 FED 응용을 위해서 기존의 합성법으로 기판에 직접 성장시키는 방법은 대면적에 균일한 증착 및 공정상 많은 제약이 따르고 있다.

본 연구에서는 분말 상태의 CNT를 전계 방출 평판 램프(CNTs flat-lamp)에 적용하고자 공정이 간단하고 대형화에 적용할 수 있는 스크린 프린팅(screen printing) 방법을 사용하여 전계방출 현상을 분석 고찰하였다.

2. 실 험

스크린 프린팅 기법을 수행하기 위해 CNT는 thermal chemical vapor deposition(CVD)법으로 합성한 순도 97 % 이상의 다층 탄소나노튜브(multi

1. 한국과학기술연구원 마이크로시스템 연구센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 일진나노텍(주)

3. 고려대학교 물리학과

4. 고려대학교 재료공학과

a : Corresponding Author : jbk@kist.re.kr

접수일자 : 2003. 12. 15

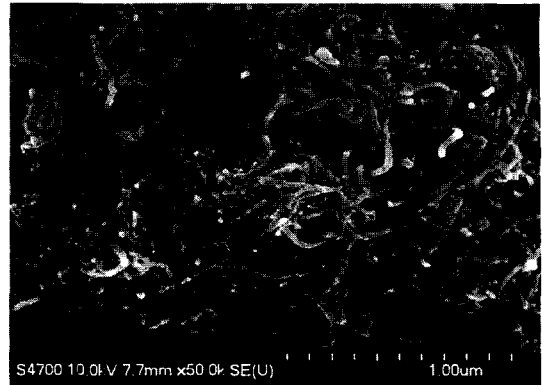
1차 심사 : 2004. 1. 6

심사완료 : 2004. 3. 18

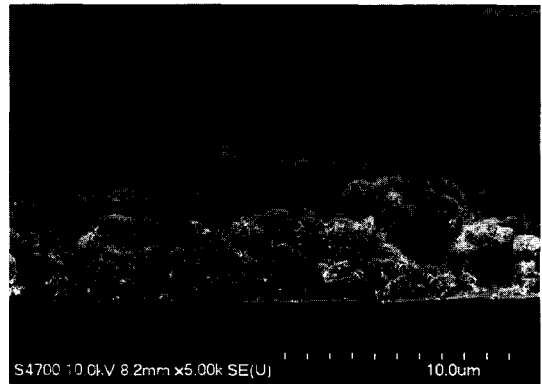
wall carbon nanotube; MWNT) 분말을 사용하였다(일진나노텍). MWNT의 길이는 약 10~50 μm , 직경은 10~20 nm이다. CNT 정제는 열처리공정으로 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 정도 유지하였다. CNT 분말을 유발 가공에 의하여 전단력을 가하여 분쇄한 후 MWNT, glass frit, organic vehicle를 넣어 약 4시간 동안 혼합하여 CNT 페이스트(paste)를 제작하였다. Cathode 기판은 soda lime glass를 이용하여 ITO(indium tin oxide) 전극을 형성하였다. CNT paste의 스크린 프린팅은 325 mesh 스크린을 사용하여 활성 영역(1.5x1.5 cm^2)에 전면 인쇄하였다. 인쇄된 기판을 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조 후 350 $^{\circ}\text{C}$ 열처리공정을 수행하여 바인더를 제거하였다. Anode 기판 제작은 ITO가 증착된 soda lime glass 기판을 ZnS green 형광체를 사용하여 스크린 프린팅하였고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 건조, 450 $^{\circ}\text{C}$ 열처리로 바인더를 제거하는 공정을 거쳤다. 진공 챔버내에서 10^{-6} Torr의 압력하에서 anode와 cathode 사이 거리를 600 μm 유지하여 정렬시켜서 전계 방출을 측정하였다. I-V는 컴퓨터 프로그램된 F.u.g. Elektronix로 측정하였다. CNT의 표면관찰은 scanning electron microscope(SEM; Hitachi S-4300)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ITO가 증착된 글라스 위에 스크린 프린팅된 탄소나노튜브를 열처리한 후 표면 및 측면 SEM 사진이다. 그림1a에서 보는 것 같이 CNT가 서로 엉켜 있는 것을 볼 수 있다. 유발가공으로 수 μm 의 CNT 길이 제어를 충분히 발휘하지 못하였고, 분산성도 좋지 않았다. CNT 절단은 에탄올과 함께 초음파 분산 후 서스펜션을 제조하여 polishing grinder에 다이아몬드 연마용 필름을 사용하면 수 μm 의 길이로 절단이 가능하다[7]. 그림 1b는 측면을 본 것인데 glass frit으로 인해 굴곡이 있는 불균일한 표면임을 알 수 있다. glass frit은 기판과 CNT와의 접착력을 부여하기 위해 첨가하였는데 전계 인가시 CNT가 탈락되는 현상을 관찰하였고(그림 4), glass frit 분말의 영향으로 어느 정도 CNT가 수직적으로 배향된 것을 볼 수 있고, glass frit의 저항 때문에 turn-on field가 높아질 것이라고 예상했으나 낮은 값을 가지고 있다. Glass frit이 CNT의 수직 배향 역할을 하기 때문이다.



(a)



(b)

그림 1. ITO가 증착된 글라스 위에 스크린프린팅된 탄소나노튜브의 SEM 사진: (a) 표면, (b) 측면.

Fig. 1. SEM image of the screen printed CNTs on ITO coated glass plates after heat treatment(350 $^{\circ}\text{C}$) : (a) the top view and (b) the side view.

그림 2는 ITO가 증착된 글라스 위에 스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전압 변화에 따른 anode current를 측정한 것이고 내부에 있는 그래프는 Fowler-Nordheim(F-N) 곡선이다. 후처리 공정 전 후에 대해서도 비교 곡선을 나타내었다. 후처리 공정은 스크린 프린팅된 CNTs를 기계적인 표면처리 방법으로 샌드 페이퍼로 표면 polishing 및 rubbing 처리하였다. 표면처리 전의 turn-on field는 2.6 $\text{V}/\mu\text{m}$, 표면처리 후는 1.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ 로 감소되었고, 1,700 V(2.83 $\text{V}/\mu\text{m}$)에서 표면처리 전후의 전류는 4 μA 에서 390 μA 로 향상되었다. 표면처리 때문

에 팁이 많이 노출되어 전자 방출량이 증가하여 전류가 증가되는 경향을 볼 수 있다. F-N 이론은 $\log(I/V^2)$ vs. $1/V$ 로 표현되고, 그래프가 직선적인 형태를 따르지만 space charging, CNT와 기판과의 접촉력 등에 의해서 F-N 이론에 벗어난 형태를 보여주고 있다.

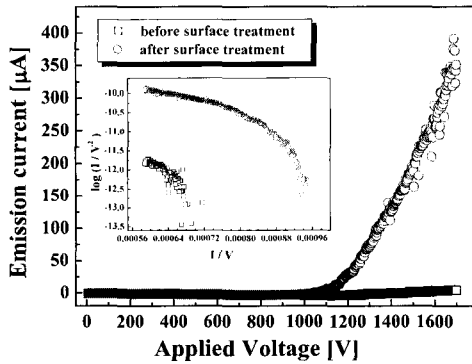


그림 2. ITO가 증착된 글라스 위에 스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전계방출 특성 곡선 및 Fowler Nordheim 곡선.

Fig. 2. Field emission characteristics of CNTs screen printed on ITO coated glass and the corresponding Fowler-Nordheim(F-N) plot.

그림 3은 진공 챔버내 1×10^{-6} Torr의 압력 하에서 anode 전압 1,700 V를 가하여 측정된 스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 표면처리전후의 발광 사진을 보여 주고 있다. 그림 2에서의 결과와 같이 표면처리에 따라서 전자 방출량이 변화되는 것을 anode 기판에 형광체 발광으로 확인할 수 있다. 불균일한 발광 및 국소적 발광현상이 관찰되었다. CNTs가 분산성이 양호하지 못하여 응집이 될 뿐만 아니라 glass frit으로 인한 표면에 요철이 생겨 균일하게 CNTs가 스크린 프린팅 공정이 이루어지지 못하였다. 분산성을 향상시킬 수 있는 분산제 첨가 및 CNT 길이 제어와 제작된 CNT 페이스트를 sieving 처리로 균일한 표면을 얻을 수 있을 것이라고 판단된다.

그림 4는 CNTs cathode의 안정화를 위하여 전계방출 측정을 수차례 실시한 그래프이다. 초기에는 불안정한 전계방출 특성 곡선을 보여주고 있지만 점차적으로 안정적인 CNTs cathode 구동을 나타내주고 있다.

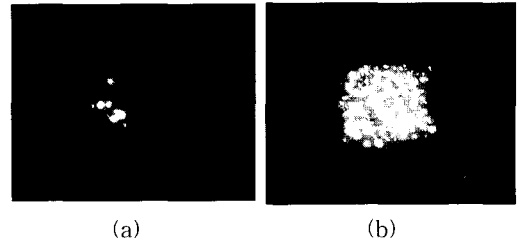


그림 3. 1,700 V에서 측정된 스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 발광 사진: (a) 표면처리전, (b) 표면처리 후.

Fig. 3. Light emission image of CNTs screen printed on glass for applying 1700 V: (a) before surface treatment and (b) after surface treatment.

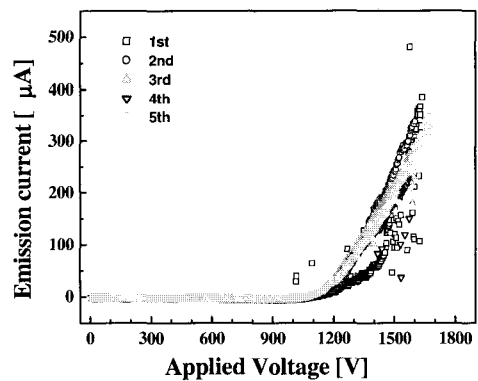


그림 4. 전압 증가에 따른 탄소나노튜브의 전계방출 특성 곡선.

Fig. 4. The field emission characteristics of the CNTs during applying incremental voltage.

그림 5는 진공 챔버내에서 전계방출 측정 후 anode 기판에 스크린 프린팅된 형광체 부분에 흡착된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다. Cathode 기판과 스크린 프린팅된 CNT와의 접촉력이 약해 전계 인가시 CNT가 anode 기판 쪽으로 끌려가 형광체에 흡착된 현상을 볼 수 있고, CNTs가 응집되고 엉켜있는 모양을 확인할 수 있다. 이로 인해 접촉력이 약한 CNT들의 영향으로 형광체가 손상되어 진공도 저하 및 국부적인 arcing이 발생하여 소자의 수명을 단축시킨다. 스크린 프린팅을 여러 차

레 하여 CNT의 두께를 조절하고 시간을 두어 aging 처리를 하면(그림4) 집착력이 약한 CNT들은 탈락되어 평판 램프 제작시 이러한 문제점은 발생하지 않을 것으로 사료된다.

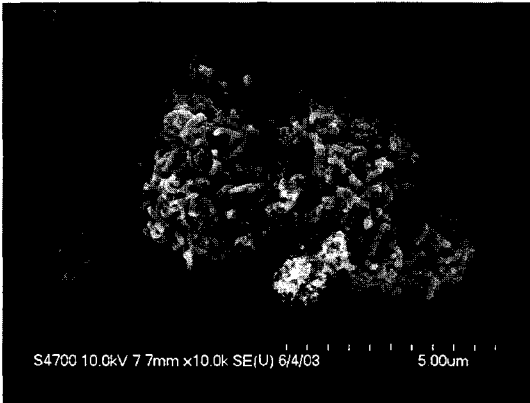


그림 5. 진공 챔버내에서 전계방출 측정 후 형광체에 흡착된 탄소나노튜브 SEM 사진.

Fig. 5. SEM image of CNTs adsorbed in the phosphor after field emission test in vacuum chamber.

4. 결론

CNT 페이스트를 제작하여 스크린 프린팅된 CNT의 전계방출 특성을 분석한 결과 표면처리 전 후 turn-on field는 $2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 $1.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 감소되었고, $1,700 \text{ V}(2.83 \text{ V}/\mu\text{m})$ 에서 전류는 $4 \mu\text{A}$ 에서 $390 \mu\text{A}$ 로 각각 향상되었다. 전계방출 측정 동안에 CNT가 anode 기관의 형광체에 흡착된 현상을 관찰하였고, 이것은 소자 수명 및 발광 특성에 좋지 못한 영향을 미친다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 핵심기반기술개발사업 중 산업기초기술연구개발사업의 지원을 받아 수행되었다.

참고 문헌

- [1] 김동현, 심홍선, 김용성, 장기주, "탄소나노 튜브의 전자 구조", 전기전자재료학회지, 13권, 5호, p. 13, 2000.
- [2] 김동호, "탄소나노튜브의 전자적 물성", 전기전자재료학회지, 13권, 5호, p. 29, 2000.
- [3] Hung Zeng, Ling Zhu, Guangming Hao, and Rongsheng Sheng, "Synthesis of various forms of carbon nanotubes by AC arc discharge", Carbon, Vol. 36, p. 259, 1998.
- [4] 류정탁, Kenjiro Ooura, 김연보, "레이저 증착법에 의한 탄소계 박막의 구조 및 전계방출특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 7호, p. 634, 2002.
- [5] Xizhang Wang, Zheng Hu, Xin Chen, and Yi Chen, "Preparation of carbon nanotubes and nano-particles by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition", Scripta Materialia, Vol. 44, p. 1567, 2001.
- [6] Shen Zhu, Ching-Hua Su, J. C. Cochrane, S. Lehoczky, Y. Cui, and A. Burger, "Growth orientation of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, Vol. 234, p. 584, 2002.
- [7] I. Stepanek, G. Maurin, P. Bernier, J. Gavillet, A. Loiseau, R. Edwards, and O. Jaschinski, "Nano-mechanical cutting and opening of single wall carbon nanotubes", Chemical Physics Letters, Vol. 331, p. 125, 2000.
- [8] Jean-Marc Bonard, Jean-Paul Salvetat, Thomas Stöckli, Walt A. de Heer, László Forró, and André Châtelain, "Field emission from single-wall carbon nanotube films", Applied Physics Letters, Vol. 73, p. 918, 1998.