

논문 2007-44IE-2-5

아르곤 이온에 의해 표면처리된 CNT 에미터의 전계방출 특성

(Field Emission Characteristics of Surface-treated CNT Emitter by Ar Ion Bombardment)

권 상 직*

(Sang Jik Kwon)

요 약

카본나노튜브 전계 방출 어레이(carbon nanotube field emission array, CNT FEA)를 유리기판 상에 형성시키기 위하여 CNT 페이스트를 스크린 프린팅 후 표면처리를 수행하였다. 본 실험에서는 효과적인 표면처리 방법으로서 이온 빔을 조사(expose)시키는 방법을 연구하였다. 먼저, 유리 기판상에 감광성 CNT 페이스트를 스크린 프린팅하고 UV 후면노광 및 현상공정에 의해 선택적으로 CNT 페이스트를 남겼다. 다시 고온에서 소성후 CNT들은 바인더 성분들에 의해 묻히게 된다. 본 실험에서는 소성된 CNT 페이스트의 표면에 Ar 이온빔을 가속시켜 페이스트의 바인더(binder)를 선택적으로 제거함으로써 전계 방출 특성을 향상시킬 수 있었다. 표면처리를 위한 이온 빔 가속시 이온빔의 가속에너지에 따라 특성이 크게 변화되었는데, 본 연구에서는 100 V의 낮은 가속 전압에서 가장 높은 전계방출 특성을 나타내었으며 가속 전압이 너무 높으면 바인더 성분 외에도 CNT 자체가 제거됨으로써 오히려 특성이 저하됨을 알 수 있었다.

Abstract

A surface treatment was performed after the screen printing of a carbon nanotube paste for obtaining the carbon nanotube field emission array(CNT FEA) on the soda-lime glass substrate. In this experiment, Ar ion bombardment was applied as an effective surface treatment method. After making a cathode electrode on the glass substrate, photo sensitive CNT paste was screen-printed, and then back-side was exposure by uv light. Then, the exposed CNT paste was selectively remained by development. After post-baking, the remained CNT paste was bombarded by accelerated Ar ions for removing some binders and exposing only CNTs. As results, the field emission characteristics were strongly depended on the accelerating energy. At 100 eV, the emission was highest and as the acceleration energy increases more than 100 eV, the emission decreased. This was due to the removal of CNT itself as well as binders.

Keywords: carbon nanotube, field emission, Ar ion irradiation, surface treatment

I. 서 론

전계방출 디스플레이(field emission display, FED)는 CRT와 유사한 칼라이미지를 만들 수 있으며 전력소모가 매우 낮다는 장점 때문에 새로운 디스플레이 소자로서 관심을 보여 왔다. 또한 최근에는 대형 디스플레이를 구현하기에 적합한 기술이 개발됨에 따라 대형 크

기의 패널을 생산할 수 있는 저가격화 기술이 중요한 이슈로 작용하고 있다.

지금까지, 보다 나은 방출특성 및 안정한 특성을 갖는 여러 형태의 에미터들이 연구되어왔는데, Spindt 형 에미터, surface conduction emitter (SCE)^[1], metal insulator metal (MIM)^[2], ballistic electron surface emitting device (BSD)^[3-5], 및 carbon nanotube (CNT) 등^[6-9]이 있다. 이러한 에미터들 중에서 CNT는 낮은 일함수, 화학적 및 물리적 안정성 등으로 인해 전자 방출 원으로서 가장 유망한 후보가 되어왔다^[10-11]. CNT는 높은 aspect ratio, 작은 반경 및 높은 전기적 전도도 등과 같은 고유한 특성을 가진다. 극히 작은 반경의 곡면

* 정회원, 경원대학교, 전자공학과

(Department of Electronics, Kyungwon University)

※ 본 논문은 경기도지역협력연구센터사업인 "GRRC" 과제에 의해 지원되었습니다.

접수일자: 2007년3월13일, 수정완료일: 2007년6월7일

과 화학적 및 물리적 안정성을 갖는 CNT는 다양한 응용을 가능하게 한다. 특히, 높은 aspect ratio 및 화학적 안정성은 전자 방출원으로서의 가능성을 높게 하였다. CNT를 포함하는 용액을 통해 그려진 세라믹 필터를 이용한 에미터라든지 감광성 유리질을 이용한 row-column matrix addressable CNT 에미터 디스플레이들이 개발되어 왔다.

CNT 에미터를 제조하는 여러 가지 기술들 중에서, 스크린 프린팅법이 대형 스크린 크기의 패널을 제조하는데 매우 용이하기 때문에 가장 효과적인 방법일 수 있다. 즉, CNT를 페이스트화 하여 스크린 프린팅 함으로써 CNT 에미터들이 저가격으로 대형 사이즈에 쉽게 이용될 수 있다는 점이다.

CNT 페이스트를 이용한 에미터 제조 방법 상에서 문제점 중의 하나가 표면처리 방법이다. CNT 페이스트는 바인더 성분 내에 일정한 양의 CNT 입자가 혼합된 물질로서 프린팅 후 소성을 하게 되면 CNT 입자는 바인더 내에 묻혀있어 전자를 방출할 수 없게 된다. 전자를 방출시키기 위해서는 페이스트의 표면 쪽에서 바인더의 일부를 선택적으로 제거하여 CNT 입자 자체가 표면 밖으로 드러나게 해야 하는데 이렇게 해 주는 공정을 여기서는 표면처리(surface treatment)라고 일컫는다. 표면처리 방법으로는 접착성 테이프를 페이스트의 표면쪽에 일정한 압력으로 접착시켰다가 떼어내는 접착성 테이핑(adhesive taping) 방법, 아르곤이나 질소의 가스를 플라즈마화 시켜 플라즈마 상태로 CNT 페이스트를 표면처리 하는 방법, 아르곤(Ar)이나 질소(N₂) 가스를 이온화시켜 얻어진 이온 빔 (ion beam)을 수백 V 전압으로 가속시켜 CNT 페이스트에 조사(exposure)하는 방법 및 레이저 빔(laser beam)을 조사시켜 표면처리하는 방법 등이 있다^[12-14]. 가장 널리 사용되는 접착성 테이핑(adhesive taping) 방법은 표면처리 측면에서는 효과적이거나 접착제와 같은 이물질들이 남을 수 있고 특히 3극 구조와 같이 게이트 홀 안에 CNT 페이스트 에미터가 게이트 전극 높이보다 아래에 형성된 경우 적절히 표면처리 되지 못 하는 단점이 있다. 플라즈마에 의한 방법은 CNT 페이스트를 구성하는 바인더 성분이 제거되는 성질 뿐만 아니라 CNT 자체도 플라즈마 내의 이온이나 radical들과 심하게 반응하여 소거됨으로써 바인더를 선택적으로 제거시키는 효과가 떨어진다. 레이저 빔(laser beam)의 조사에 의한 방법은 처리 속도(throughput)가 느리다는 단점이 있다.

II. 실험

먼저 전도성 점액성 용액에 바늘 형태의 카본나노튜브 다발을 분산하여 만든 CNT 페이스트를 준비하였다. 카본 나노튜브는 수십 nm의 직경을 가지며 1 내지 수 μm 길이를 가지는 완전히 카본화 된 실린더 형태이다. 이와 같은 카본나노튜브는 아크-방전 기술에 의해서 얻어진다. 전도성 CNT 페이스트는 vehicle에 낮은 소프트 온도의 프린트 유리를 바인더 성분으로 첨가시켜 실버 입자를 분산함으로써 만들어 진다. 또한 vehicle은 ethyl cellulose와 같은 resin이 terpineol과 같은 용액에 분해되어 우수한 열분해성과 휘발성을 갖는 점액질의 용액이다. 이와 같은 CNT 페이스트에 감광성 리지스터를 혼합함으로써, 페이스트는 전형적인 포토리소그래피 기술에 의해 패터닝 될 수 있다. 패터닝 된 CNT 에미터는 유리기판 상에 형성되며 형광스크린을 갖는 아노드 유리기판이 전자 방출원과 마주하여 CNT-FED라 불리는 진공 발광 디스플레이를 구성한다. 이렇게 하여 CNT 전자방출원에 의해 방출되는 전자들은 형광체 층과 충돌하여 cathodoluminescent 가시광선을 발생시킨다.

그림 1은 본 실험에서 적용된 2극 구조 CNT-FED의 단면구조를 보여주는 것인데, 아노드 기판은 패터닝이 없는 녹색 단일형광체 구조를 갖는다.

상·하 기판 모두 두께 1.8 mm, 크기 70 mm × 90 mm의 투명전도막(ITO)이 증착된 소다라임 유리이며 실제 발광 영역은 35 mm × 35 mm이다.

ITO막을 선폭 350 μm , 선간거리 150 μm 로 패터닝하는데 이를 캐소드 라인(cathode line)이라고 부른다. 패터닝 후 캐소드 라인을 덮을 만큼 CNT 페이스트를 스크린 프린팅한다. 프린팅된 페이스트의 vehicle 성분을 제거하기 위해 소프트 베이킹(soft bake) 공정을 수행한다. 캐소드 라인 위에만 CNT를 형성하기 위해 black metal 마스크를 사용하여 노광을 하는데, black metal 마스크는 캐소드 라인만 빛이 투과되게끔 제작된 노광 마스크이다. 후면노광(back-side exposure) 및 현상공정 후에

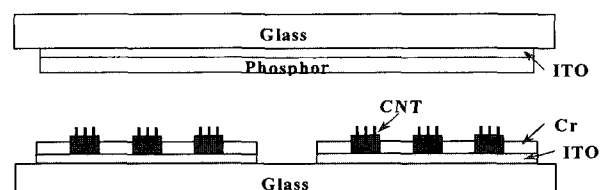


그림 1. 2극 CNT-FED의 구조.

Fig. 1. A structure of a diode-type CNT-FED.

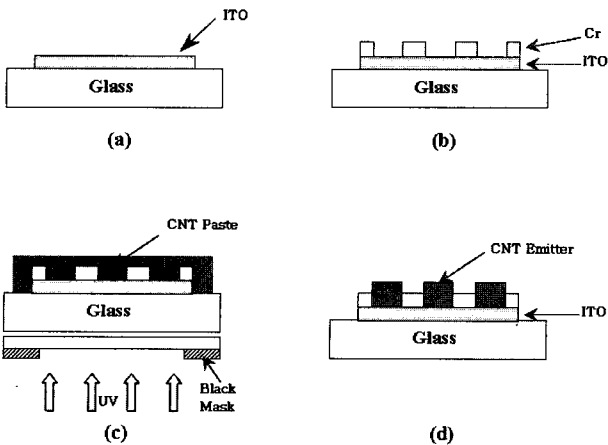


그림 2. CNT 에미터 제작 공정: (a) ITO 패터닝, (b) 크롬 증착과 패터닝, (c) CNT 페이스트의 프린팅과 후면노광, (d) 현상.

Fig. 2. Process sequences for the fabrication of CNT-FEA : (a) ITO patterning, (b) Cr deposition & patterning, (c) CNT paste printing & back-side exposure, and (d) developing.

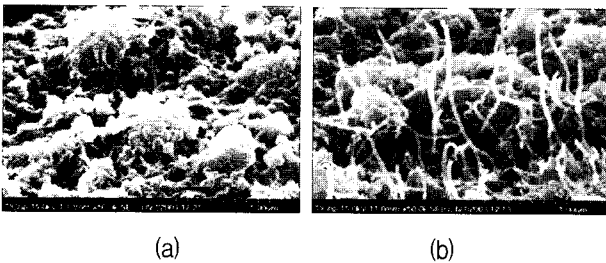


그림 3. CNT 페이스트의 SEM 사진 : (a) 표면처리 전, (b) 표면처리 후.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of CNT paste : (a) before surface treatment, and (b) after surface treatment.

는 캐소드 라인 위에만 CNT가 남게되는데 이는 CNT 페이스트에 첨가된 음성 광광성분 때문이다.

이렇게 제작된 기판을 450°C에서 10분간 소성하여 CNT 전자방출원에 남아있는 용제(solvent) 성분을 제거한다. 마지막으로 표면의 바인더 성분을 제거하고 CNT들만 표면에 드러나게 하기 위하여 표면처리를 수행하였다. 가장 손쉬운 표면처리 방법으로 접착성 테이프에 의한 테이핑 방법(taping method)이 있다. 그림 3은 먼저 테이핑 기법에 의한 표면처리의 사용 전후를 보여주는 전자현미경(SEM) 사진인데 표면처리 후 바인더(binder) 성분이 제거되면서 CNT가 표면에 노출되었음을 볼 수 있다. 그림 3(b)에서 보여지는 표면처리후의 CNT의 직경은 약 20 nm이다.

본 연구에서는 향후 3극 구조의 CNT FEA에서와 같이 복잡한 CNT 에미터 구조에서 보다 효과적인 것

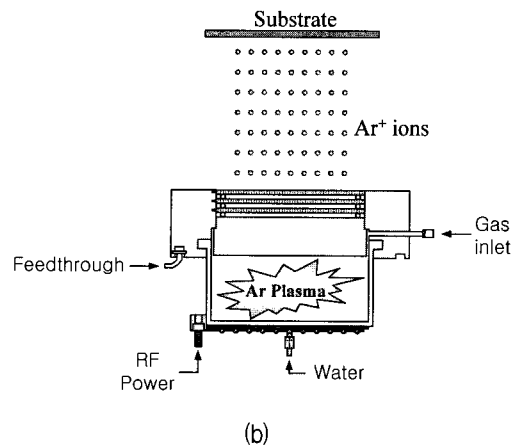
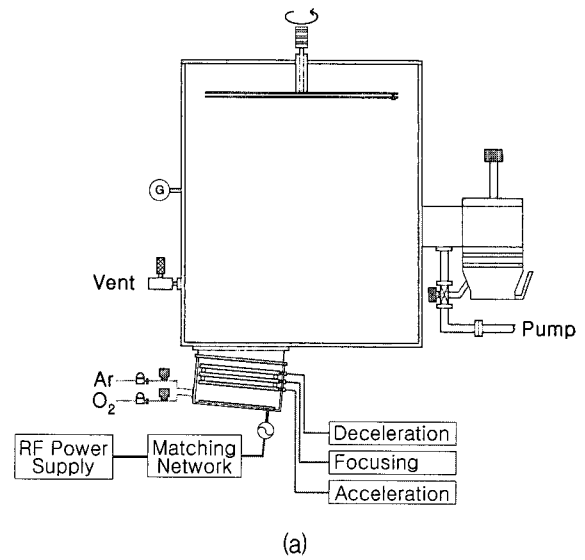


그림 4. (a) Ar⁺ 이온빔을 이용한 표면처리 장치 및 (b) Ar 이온원

Fig. 4. (a) Experimental set-up for Ar⁺ ion surface treatment and (b) ion source.

으로 판단되는 표면처리 방법으로서 아르곤 이온에 의한 조사(expose) 방법을 적용하여 보았다.

그림 4는 CNT 페이스트의 표면처리를 위한 Ar 이온원 장치의 개념도이다. Ar 가스가 이온원 챔버내로 유입되면 RF 코일에 의해 유지된 전기장에 의해 Ar 플라즈마가 발생하며 플라즈마 내의 Ar⁺ 이온들이 챔버 앞에 구성된 가속전극에 의해 기판을 향해 가속된다. 가속된 Ar⁺ 이온들은 회전하는 기판의 표면에 충돌하게 되며 이때 CNT 페이스트를 구성하는 바인더 성분들이 제거된다. 바인더 성분의 제거와 동시에 CNT들도 충돌이나 물리적 반응에 의해 떨어져 나갈 수가 있는데, 이온빔의 조건을 최적화함으로써 CNT들의 이탈을 최소화시키고 바인더 물질을 선택적으로 제거함으로써 CNT들을 표면에 드러나게 할 수 있다.

먼저 CNT 페이스트가 스크린 프린팅에 의해 도포되

고 노광 및 현상에 의해 남겨진 CNT 페이스트를 450 °C에서 10 분간 소성시킨 후 표면처리를 위해 Ar 이온 발생장치가 구성된 진공챔버 내에 기판을 장착시켰다. 그 후 터보펌프를 이용하여 챔버 진공도를 5×10^{-6} torr 까지 유지시켰으며 Ar 이원장치 속으로 Ar 가스를 5 sccm의 유량으로 유입시켰다. Ar 유입에 의한 챔버 압력은 밸브를 이용해 조정하였는데 최종 압력을 1×10^{-4} torr 로 유지시켰다. RF 전원장치를 조정하여 이온 장치 내에 플라즈마를 발생시켰으며 이 때의 RF 전력은 100 watt가 되도록 하였다. 이온 장치 내에서 발생하는 Ar^+ 이온들을 장치 밖으로 추출시키기 위하여 이온원을 구성하고 있는 3 개의 전극 중에서 가속 전극의 전압을 조정하였다. 이때 배출되는 이온들의 퍼짐현상을 줄이고 빔 형태로 유지하기 위하여 집속전극의 전압을 접지 (ground) 상태로 두었다.

또한 기판에 조사되는 이온 빔의 균일도를 확보하기 위해서 이온 빔의 조사(exposing) 동안에 기판을 8 rpm 정도로 회전시켰다.

III. 결과 및 고찰

2극 구조의 CNT FEA에 대한 전계방출 특성을 측정하기 위하여, CNT FEA가 형성된 캐소드 유리기판과 아노드 전극으로 작용할 ITO 유리 기판이 진공 챔버 속으로 장착되었다. 두 유리 기판 간의 간격은 200 μm

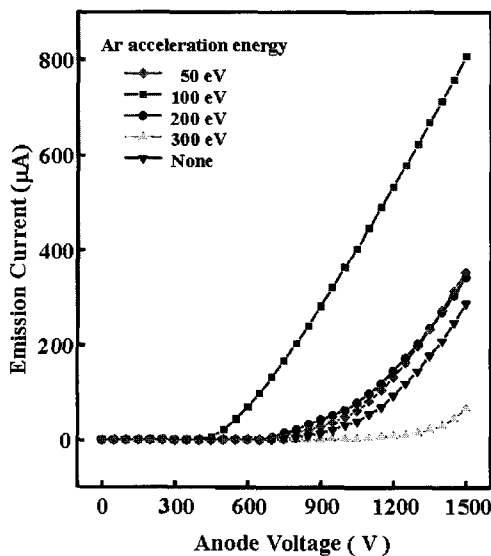


그림 5. Ar^+ 이온 빔에 의한 CNT 페이스트의 표면처리 시, 이온 빔의 에너지에 따른 전계방출 특성.

Fig. 5. Field emission characteristics depending on the acceleration ion energy of Ar^+ ion.

로 조정되었으며 터보펌프를 이용해 1×10^{-6} torr의 최종 진공도를 확보하였다. 먼저, 적절한 아노드 바이어스 전압을 구하기 위하여 ITO 전극을 통해 2인치 면적 전체에 대해 아노드 전압을 인가하고 전계방출특성을 측정하여 보았다. 그 결과 그림 4에서 보여진 바와 같이, 표면처리를 하지 않은 시편의 경우는 약 900 V 근처에서 전자방출이 이루어지기 시작하였으며 이때의 turn-on field는 4.5 V/ μm 이다. 1000 V 전압에서 방출된 전류는 약 10 μA 임을 알 수 있다. 반면에, 100 eV의 Ar 이온 빔으로 표면처리 한 경우는 동작전압이 표면처리 하지 않은 경우의 절반인 약 450 V에서 전자방출이 시작되었으며 따라서 이때의 turn-on field는 약 2.3 V/ μm

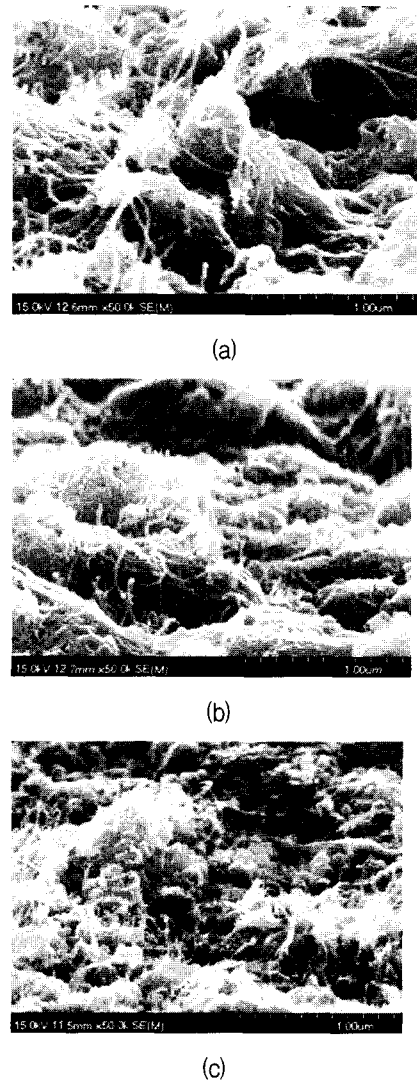


그림 6. Ar^+ 이온빔의 표면처리 에너지에 따른 CNT 페이스트의 전자현미경 사진 : (a) 100 eV, (b) 200 eV, (c) 300 eV.

Fig. 6. SEM views of the surface-treated CNT paste depending on the Ar^+ ion energy : (a) 100 eV, (b) 200 eV, (c) 300 eV.

로 낮아졌고 1000 V 전압에서의 방출전류도 약 350 μA 로 30 배 이상 증가하였음을 볼 수 있다. 또한, Ar 이온 빔의 가속 에너지를 200 eV로 증가 시키거나 50 eV로 낮게하여 처리하는 경우는 표면처리하지 않은 경우와 유사하게 전계방출 특성이 나타났으며 300 eV 이상으로 매우 높게 처리한 경우는 특성이 현저히 저하됨을 볼 수 있다.

이와 같이 이온 빔의 가속에너지에 따라 전계방출 특성의 차이가 발생하는 원인을 알아보기 위해 각 표면처리 조건에 따른 시편의 상태를 전자현미경으로 관측하여 그림 6에 나타내었다. 관측결과, Ar 표면처리 에너지가 너무 낮으면 바인더의 제거가 잘 이루어지지 않

고, 너무 높으면 CNT들도 동시에 제거됨으로써 전계방출이 줄어드는 것으로 보인다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면에 드러난 CNT들이 100 eV일 때 가장 잘 형성되었으며 앞의 그림 3(b)에서와 같이 테이핑 방법에 의한 결과와 근접하게 표면처리 되었음을 알 수 있다. 반면에 200 eV 이상인 경우는 바인더 성분 외에 CNT들도 Ar 이온들의 충돌에 의해 상당히 제거되었음을 볼 수 있다.

위에서 제작된 전자방출소자의 발광 특성을 확인하기 위해 아노드 기판을 제작하였다. 아노드 기판은 패턴이 없는 녹색 단일형광체 구조로 제작하였다. 우선 녹색형광체와 감광막 그리고 여러 가지 용액을 혼합시켜 녹색 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 스핀 코팅법을 사용하여 아노드 기판 전체에 도포한다. 이후 사진공정을 통해 발광영역을 제외한 나머지 부분의 형광체를 제거한다. 마지막으로 아노드 기판을 대기 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분 소성하였다. 발광 패턴을 보기 위해 캐소드 기판 및 아노드 기판을 진공 챔버에 장착하고 앞에서와 같이 진공을 확보한 다음 아노드 전압 1,500 V일 때의 발광 패턴을 디지털 카메라로 촬영하여 그림 7에 나타내었다. 그림 6의 SEM 형상에서 예측할 수 있었던이 100 eV로 표면처리 한 경우의 발광패턴이 가장 밝았으며 2 인치 대각선 면적 전체에 걸쳐 보다 균일하게 발광함을 볼 수 있었다.

IV. 결 론

본 실험에서는 효과적인 CNT 페이스트의 표면처리 방법으로서 이온 빔을 조사(expose) 방법을 적용하여 보았다. Ar 이온빔을 가속시켜 페이스트의 바인더를 선택적으로 제거함으로써 CNT 자체가 표면에 드러나게 하여 전계방출 특성을 향상시킬 수 있었다. 특히, 이온 빔 가속시 이온빔의 가속에너지에 따라 특성이 크게 변화되었는데, Ar 표면처리 에너지가 너무 낮으면 바인더의 제거가 잘 이루어지지 않고, 너무 높으면 CNT들도 동시에 제거됨으로써 전계방출이 줄어드는 것으로 보인다. 본 연구에서는 100 eV의 낮은 가속 전압에서 가장 높은 전계방출 특성을 나타내었으며 이 경우 표면처리하지 않은 CNT 페이스트에 비해 동작전압은 2배 가량 낮아졌으며 5 $\text{V}/\mu\text{m}$ 의 turn-on field에서 방출전류를 비교했을 때 약 30 배 이상 방출전류가 향상되었음을 볼 수 있었다.

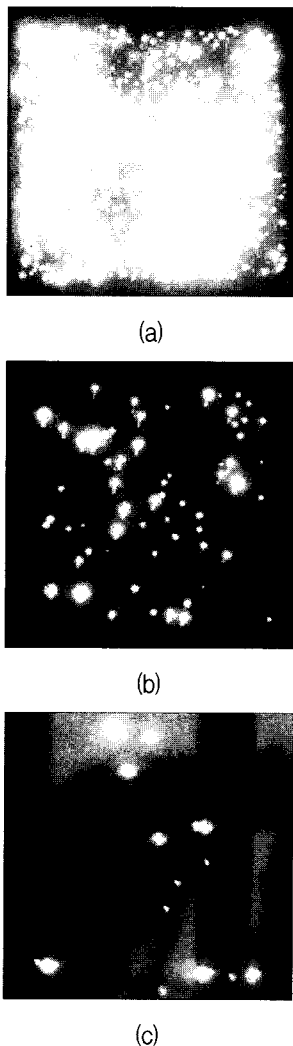


그림 7. Ar^+ 이온빔의 표면처리 에너지에 따른 CNT 에미터의 발광사진 : (a) 100 eV, (b) 200 eV, (c) 300 eV.

Fig. 7. Light emission pictures of the surface-treated CNT emitters depending on the Ar^+ ion energy : (a) 100 eV, (b) 200 eV, (c) 300 eV.

참고 문헌

- [1] M. Okuda, S. Matsutani, A. Asai, A. Yamano, K. Hatanako, T. Hara, and T. Nakariri, "Electron trajectory analysis of surface conduction electron emitter displays (SEDs)", *SID 98 Digest*, pp. 185-188, 1998.
- [2] T. Kusunoki, M. Suzuki, S. Sasaki, T. Yaguchi, and T. Aida, "Fluctuation-Free Electron Emission from Non-Formed Metal-Insulator-Metal (MIM) Cathodes Fabricated by Low Current Anodic Oxidation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, no. 11B, pp. L1695-L1697, November 1993.
- [3] T. Komoda, T. Ichihara, Y. Honda, T. Hatai, T. Baba, Y. Takegawa, Y. Watabe, and K. Aizawa, "Demonstration of a possibility for a large panel BSD by fabricating 7.6 inches diagonal prototype model", *SID 03 Digest*, pp. 910-913, 2003.
- [4] T. Ichihara, T. Komoda, Y. Honda, Y. Watabe, T. Hatai, T. Baba, K. Aizawa, and N. Koshida, "Improved characteristics of ballistic electron surface-emitting display device (BASD) fabricated on a quartz substrate", *Asia Display IDW'01*, pp. 1193-1196, 2001.
- [5] D. Noda, K. Hagiwara, T. Yamamoto, and S. Okamoto, "Electron Emission Properties of ZnS-Based Thin-Film Cold Cathode for Field Emission Display", *Jpn. J. App. Phys.*, Vol. 44, no. 6A, pp. 4108-4111, June 2005.
- [6] K. Mylvaganam, and L. C. Zhang, "Important issues in a molecular dynamics simulation for characterising the mechanical properties of carbon nanotubes", *Carbon* 42, pp. 2025-2032, May 2004.
- [7] R. Larciprete, A. Goldoni, and S. Lizzit, "Interaction of molecular oxygen with single wall nanotubes: Role of surfactant contamination", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* 200, pp. 5-10, 2003.
- [8] J. H. Moon, S. H. Lim, K. C. Park and J. Jang, "Low Temperature Growth of Carbon Nanotubes for Triode-Type Field-Emitter Array by Chemical Vapor Deposition", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, no. 5, pp. 1165-1168, November 2004.
- [9] Y. H. Kim, C. J. Park, and K. J. Chang, "Subbands in carbon nanotubes under radial deformation", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 37, no. 2, pp. 85-88, August 2000.
- [10] H. S. Uh, "Low turn-on voltage field emission triodes with selectively grown carbon nanotube emitters", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, no. 5, pp. 1343-1346, Nov. 2004.
- [11] B. Y. Kong, J. Y. Seon, S. H. Lee, S. J. Jung, and N. S. Lee, "Density Control of Highly Populated Carbon Nanotubes Grown by Thermal Chemical Vapor Deposition to Improve Their Field Emission Characteristics", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, no. 6, pp. 1580-1583, December 2004.
- [12] H. Mizukami, M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, A. Fujiti, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Fabrication and Field Emission Properties of C60 nanorod Formed by Spin-Cast Treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, no. 26, p. L851-L853, June 2005.
- [13] K. C. Park, S. H. Lim, J. H. Moon, H. S. Yoon, and J. Jang, "Bias Polarity Effect on the Growth of CNTs by a Triode DC-PECVD", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, pp. s833-s835, December 2004.
- [14] Y. C. Kim, K. H. Shon, Y. M. Cho, and E. H. Yoo, "Posttreatment-Dependent Current Degradation and Role of Tube Length on Morphology of Printed Carbon Nanotube Field Emitters", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, no. 26, pp. L848-L850, June 2005.

저자 소개



권상직(정회원)

1982년 경북대학교 전자공학과
학사.1985년 경북대학교 전자공학과
석사1991년 서울대학교 전자공학과
박사

<주관심분야 : 디스플레이, 반도체>