

탄소나노튜브 캐소드의 전계방출 특성에 미치는 CNT 페이스트용 나노입자 은분말의 영향

안영제 · 이지연 · 신현철 · 조영래[†]

부산대학교 재료공학과

Effect of Nano-Sized Silver Powders in CNT Paste on Field Emission Characteristics of Carbon Nanotube Cathode

Young-Je An, Ji-Eon Lee, Heon-Cheol Shin and Young-Rae Cho[†]

Div. of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2007년 11월 8일 접수 : 2007년 12월 14일 채택)

Abstract Carbon nanotube (CNT) cathodes were fabricated using nano-sized silver (Ag) powders as a bonding material between the CNTs and cathode electrodes. The effects of the powder size on the sintering behavior, the current density and emission image for CNT cathodes were investigated. As the diameter of the Ag powders decreases to 10 nm, the sintering temperature of the CNT cathode was lowered primarily due to the higher specific surface area of the Ag powders. In this study, it was demonstrated that nano-sized Ag powders can be feasibly used as a bonding material for a screen-printed CNT cathode, yielding a high current density and a uniform emission image.

Key words silver nano powder, bonding material, screen print, CNT emitter, field emission.

1. 서 론

전계방출 표시소자(FED, field emission display)는 동작 특성 면에서는 CRT(cathode ray tube)와 동일한 원리를 가지면서 구조는 LCD(liquid crystal display)와 같은 평판형인^{1,2)} 장점을 갖기 때문에 차세대 평판디스플레이(FPD, flat panel display)로 기대 되고 있다. FED는 전자가 방출되는 캐소드(cathode)와 형광체가 도포된 아노드(anode)가 진공을 매개로 마주보고 있는 구조를 가진다. 캐소드에서 가장 중요한 부분은 전자총에 해당하는 에미터(emitter)로써 종래에는 금속팁(metal-tip)을 사용하였다. 금속팁을 사용한 캐소드는 기술적, 생산적인 측면에서 문제가 있어 1998년 이후 연구개발의 열기가 다소 주춤 하고 있다.

최근 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)의 발견과 함께 탄소나노튜브를 에미터로 사용한 CNT-FED의 연구가 새롭게 활성화되고 있다. 현재까지 발표된 연구결과에 의하면 탄소나노튜브는 화학적으로 안정성이 높을 뿐만 아니라 전계방출 특성도 매우 우수하다고 알려져 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 차세대 평판디스플레이 소자인 CNT-FED

의 상용화를 위해서는 균일성과 신뢰성이 우수한 저전압 동작의 CNT 캐소드 개발이 필수적이다.⁸⁾ 저전압 동작의 CNT 캐소드 개발을 위해서는 일함수(work function)가 낮은 에미터 재료의 선택과 전계방출이 용이한 에미터의 형상 조절이 중요하다. 이를 위하여 탄소나노튜브의 반경을 매우 작게 만드는 기술과 탄소나노튜브의 길이를 조절하여 종횡비(aspect ratio)를 증가시킴으로써 저전압 구동이 가능한 CNT-FED의 개발에 대한 연구가 진행되어 왔다.⁹⁻¹⁰⁾

CNT를 FED의 전자방출원으로 이용하기 위해서는 CVD, 아크방전 방법 등으로 기판에 직접 성장시키는 방법과 미리 제조된 CNT를 기판에 후막 형태로 도포하는 방법이 있는데, 직접 성장법은 대면적화에 어려움이 있어 대면적 CNT-FED의 상용화에는 적합하지 않다. 또한 미리 제조된 CNT를 도포하는 경우는 공정이 비교적 간단하여 값이 싸고 대면적화에 적합하여 상용화에 유리하지만 발광특성(emission property)이 우수하지 못한 단점이 있다. 이는 도포된 CNT가 기판상의 캐소드 전극과 전기적 접촉이 좋지 않기 때문이며, 또한 도포된 CNT가 수직으로 돌출되지 못한 영향이기도 하다.¹¹⁾ 따라서 CNT와 기판과의 본딩력(bonding strength) 향상과 CNT를 돌출시키기 위한 효과적인 표면처리(surface treatment) 기술의 개발이 시급히 요구되고 있다.

[†]Corresponding author

E-Mail : yescho@pusan.ac.kr (Y. R. Cho)

CNT와 기관의 본딩력을 향상시키기 위하여 종래에 주로 사용해 오던 본딩재(bonding material)로는 저융점 유리분말인 프리트유리(frit glass)가 있는데, 이는 유전체로서 기관과 CNT 사이의 전기적 접촉이 어려운 단점이 있다. 반면에 전기적 전도체인 은 분말(silver powder)을 본딩재로 사용할 경우 소결온도(sintering temperature)가 높아 CNT 페이스트 후막의 소결시 CNT의 열화를 야기할 수 있는 단점이 있다. 이런 이유로 본딩재의 선택과 그에 맞는 표면처리의 연구는 매우 중요하며,¹²⁾ 특히 본딩재의 종류에 따른 소결온도의 결정은 표면처리의 성공을 결정하는 핵심 과제의 하나이다.

본 연구에서는 스크린 인쇄법으로 제작하는 CNT 캐소드에서 직경이 나노미터 크기를 갖는 은분말(Ag nano powder)을 스크린 인쇄용 CNT 페이스트(paste)의 주요 본딩재로 사용하여, 은분말 입자의 직경 감소에 따른 소결온도의 저하 현상을 이용하여 소결 공정시 CNT의 열화를 방지하려고 하였다.¹³⁾ 또한, 미세한 은분말을 본딩재의 소재로 사용함으로써 표면처리시 CNT를 더욱 균일하게 도출시킬 수 있어서 종래의 프리트유리를 사용한 방법에 비해 보다 균일한 발광 이미지를 갖는 CNT 캐소드를 제작할 수 있었다.

2. 실험 방법

2.1 CNT 캐소드의 제작

본 연구에서 캐소드용 에미터 재료로 사용한 CNT는 CVD법으로 합성되었으며, 화학적으로 정제된 분말 형태의 다중벽탄소나노튜브(MWNT)이다. 순도는 95 wt%, 지름은 5 nm, 길이는 대략 15 μm 정도였다. Fig. 1은 CNT 캐소드의 제작과정을 개략적으로 나타낸 것이다. 스크린 인쇄를 위한 CNT paste는 CNT와 유기성 바인더(organic binder material)를 주성분으로 하는 용액인 CNT emulsion

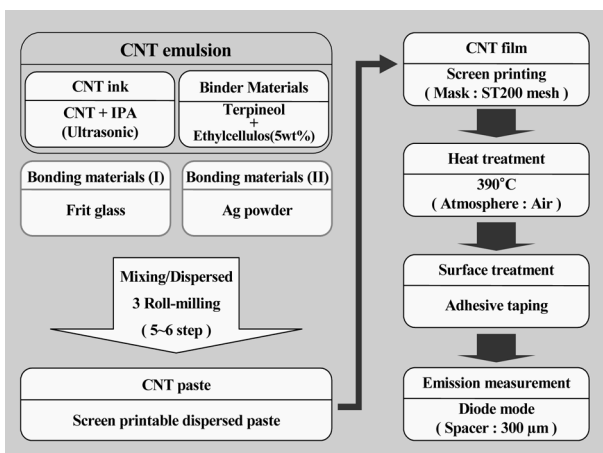


Fig. 1. Schematic flow chart for CNT-cathode fabrication using Ag nano powders.

과 무기재료(inorganic material)를 주성분으로 하는 본딩재를 1:10의 무게 비율로 섞은 후, 3-Roll Miller 에 5회 통과시켜 제조하였다. 유기성 바인더로는 알파 테르피네올(α -terpineol)에 에틸셀룰로즈(ethyl cellulose)를 5 wt% 녹인 점성을 갖는 유기용액이 사용되었으며, 분산제로는 스펠(C₂₄H₄₄O₆, Span-80)을 사용하였다. 본딩재로는 크게 두 가지 종류가 사용되었는데, 주성분이 PbO와 SiO₂로 이루어진 paste 상태의 프리트유리(4010-A1, Electro-Science Laboratories; paste type)와 직경이 나노미터 크기를 갖는 은분말(047 series, Nano best; powder type)이 각각 사용되었다.

캐소드용 기관으로는 ITO(Indium Tin Oxide) 전극이 형성된 소다유리(soda lime glass)를 사용하였다. 스크린 인쇄는 ST200 메시에 에멀전 두께가 100 μm 인 마스크를 사용하여 수행하였다. 스크린 인쇄 후 150°C의 핫플레이트(hot plate) 위에 10분 동안 건조시킨 후 대기분위기의 박스형 로(furnace)에서 390°C로 열처리함으로써 소결하였다. 인쇄된 패턴의 화소(pixel)는 CNT 페이스트의 종류에 따라 변하기는 했지만 대략 0.5 \times 10 mm²의 띠형(stripe)을 갖도록 하였다. 열처리시 승온 속도는 분당 5°C로 일정하게 하였고, 250°C에서 30분간 유지 후 다시 승온시켜 390°C에서 60분 동안 유지시키는 2단계의 승온법을 사용하였다. 표면처리 방법에는 접착성 테이프를 이용한 테이핑(taping)법,¹⁴⁾ 탄성을 갖는 고무롤러를 이용한 롤링(rolling)법,¹⁵⁾ Sol-gel 방법을 응용한 액상(liquid)법¹⁶⁾ 등이 있으나, 본 연구에서 접착성 테이프의 본딩력을 이용하여 CNT를 감싸고 있던 이물질(residue)을 제거하거나 CNT를 수직 배향시키는 방법인 테이핑법을 사용하였다.

2.2 전계방출 특성 및 CNT 캐소드의 표면 관찰

전계방출 측정은 시편의 표면에 흡수된 수분을 제거하기 위하여 각각의 시편들을 120°C의 핫플레이트 상에 10분 동안 건조시킨 후 수행하였다. 전계방출은 10⁻⁶ Torr의 진공챔버 내에서 2극형(diode) 모드로 측정하였다.¹²⁾ 캐소드와 아노드의 간격을 일정하게 유지하기 위해 300 μm 두께를 갖는 스페이서(spacer)를 사용하였다. 전압소스와 전류계를 직렬로 연결하고 아노드에 양극전압을 인가하였으며, 초당 10 V씩 1400 V까지 승압하면서 인가전계의 증가에 따른 방출전류를 실시간으로 측정하였다. 전압소스로는 Keithley 248 high voltage supply가 사용되었으며, 전류계는 Keithley 6487 Picoammeter가 사용되었다. 전계방출의 균일도를 측정하기 위하여 발광 이미지를 관찰하였으며, 사용된 아노드관은 VFD(vacuum fluorescence display)에 사용되는 저전압 형광체를 사용하여 제작하였다.

본딩재의 변화에 따른 표면처리 효과를 알아보기 위하

여 전계방출 특성을 측정된 시편에 대해서 광학현미경(OM, optical microscope)을 사용해서 테이핑법에 의한 표면처리로 뜯겨져 나간 후의 CNT 패턴을 관찰하였으며, 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 사용해서 표면처리로 인해서 CNT가 표면으로 돌출된 상태를 관찰하였다. 또한, 전계방출의 균일성을 알아보기 위하여 동일한 전계(3.1 V/ μm) 에서 각 시편마다 나타나는 발광 이미지를 디지털 카메라를 사용하여 관찰하였다.

2.3 은분말의 소결특성 및 전기적 특성 평가

본딩재로 사용된 은분말의 입자 크기의 변화에 따른 소결온도를 평가하기 위하여 은분말과 유기성 바인더를 무게비로 10 : 1로 혼합한 후 성형하였다. 프레스와 몰드(mold)를 사용하여 60 bar의 압력을 2분 동안 인가시켜 지름이 10 mm이고 높이가 5 mm인 디스크형의 시편을 제작하였다. 이후 390°C에서 열처리하여 100 g의 하중을 인가시켜 비커스 경도(HV)를 측정하였다. 또한, 390°C에서 소결시킨 CNT 페이스트 후막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 각각의 시편에 대하여 4-point probe 측정을 하였다. CNT 페이스트를 사용해서 소다유리(soda glass)에 50×50 mm²의 넓이로 스크린 인쇄한 후 소결시켜 두께가 대략 10 μm 인 막을 제작하였다. 4-point probe를 이용하여 각 시편에 대하여 모서리 및 중앙부를 10회 이상씩 측정하여 면저항의 평균을 구했다. 이어서 막의 두께를 고려해서 평균 비저항(resistivity)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 테이핑법으로 표면처리시 첨가된 본딩재의 종류와 은분말의 입자 크기 변화 (Table 1) 에 따른 CNT 캐소드의 전계방출 특성 변화를 나타낸 것이다. 전계가 2.5 V/ μm 일 때, 전류밀도(current density)는 본딩재에 은분말이 첨가되지 않은 시편인 Frit-Glass 시편에서는 0.5

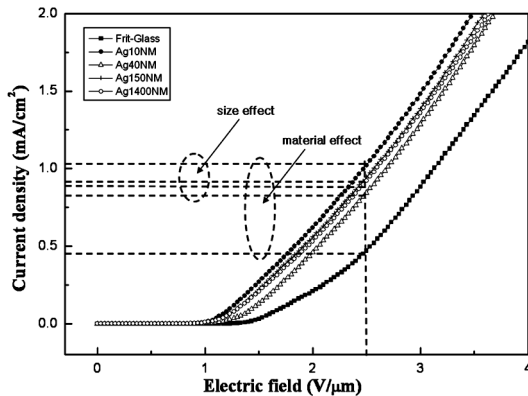


Fig. 2. Dependence of emission current density on the size of Ag nano powders.

Table 1. Notation of specimens with different sizes of Ag powders.

Notation	Diameter of Ag powder in nm	
	Ag powder	size
Ag10NM	○	10 nm
Ag40NM	○	40 nm
Ag150NM	○	150 nm
Ag1400NM	○	1400 nm
Frit-Glass	×	.

mA/cm² 이하로 낮게 나타나지만, 본딩재로 은분말을 사용한 경우는 분말의 직경에 무관하게 전류밀도가 0.7 mA/cm² 이상으로 높게 나타났다. 즉, 전체적으로 은분말을 첨가한 시편에서 더욱 우수한 전계방출 특성을 보이고 있다. 또한 은분말의 직경이 40 nm (Ag40NM) 에서 1400 nm (Ag1400NM) 의 크기를 갖는 시편의 경우는 서로 비슷한 전계방출 특성을 보이지만, 직경이 10 nm로 작은 시편인 Ag10NM 시편에서는 전류밀도가 1.0 mA/cm² 로 특히 우수한 전계방출 특성을 나타내고 있다.

이는 나노미터 크기를 갖는 금속입자의 경우 용융온도(melting temperature)와^{13,17)} 소결온도(sintering temperature)가¹⁸⁾ 금속 입자의 크기에 따라 달라진다는 종래의 연구결과와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 금속입자의 경우 입자의 크기가 20 nm 이하로 작아질 때 용융점의 감소가 심하게 나타나며, MgO 분말을 사용한 소결실험에서 입자의 직경이 30 nm 이하에서 입자의 크기 감소에 따른 소결현상이 가속된다고 보고된 바 있다. 본 연구에서 은분말의 입자 크기 변화는 소결 온도를 변화시켰을 것으로 보이며, 390°C에서 60분 동안 유지시키는 소결 공정시 입자의 직경이 10 nm 였던 Ag10NM 시편의 경우 다른 시편에 비해 상대적으로 소결이 많이 진행되었을 것으로 예측된다.

Fig. 3은 은분말의 입자 크기 변화에 따른 시편들에 대한 표면처리 후의 광학사진이다. 은분말의 직경이 1400 nm로 큰 시편인 Ag1400NM 시편에 비해서 입자의 직경이 10 nm로 작은 시편인 Ag10NM 시편의 경우 CNT 패턴 부분의 색(color)이 더욱 진하게 나타났다. 이는 Ag10NM 시편의 경우 표면처리시 접착성 테이프로 인해 뜯겨져 나간 CNT 및 본딩재의 양이 상대적으로 적다는 것을 의미한다. 즉, 은분말 입자의 크기가 작아질수록 소결온도가 감소한다는 것을 염두에 두면, 본 연구에서 소결조건인 390°C에서 60분 동안 소결시켰을 때 은분말 입자의 크기가 10 nm로 작았던 Ag10NM 시편의 경우가 가장 큰 본딩력을 가지기 때문에 표면처리 후 관찰된 CNT 패턴의 색상이 진하게 나타난다고 판단된다.

상기와 같은 이유로 390°C에서 60분 동안 열처리시 은분말의 입자 크기 변화가 CNT 페이스트 후막의 소결 정도에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보는 연구는 중요

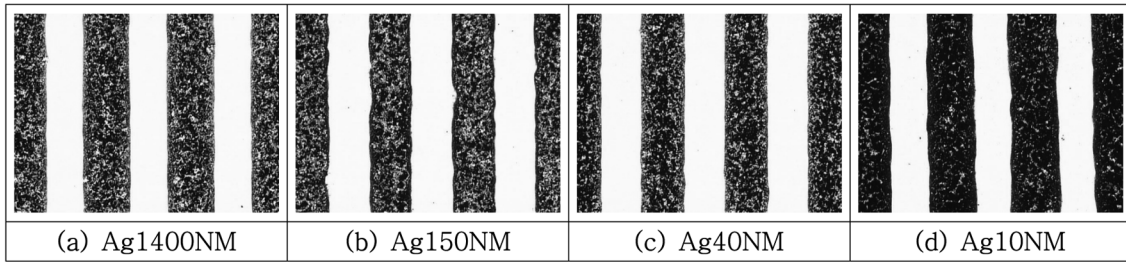


Fig. 3. Optical microscopic images of CNT patterns after surface treatment by taping method for different diameters of Ag nano powders.

하다고 생각된다. Table 2는 본 연구에서 사용한 은분말의 입자 크기 변화에 따른 은분말 소결체의 비커스 경도를 보여준다. 390°C로 동일한 온도에서 열처리한 시편에서 비커스 경도는 은분말의 입자 크기가 작아질수록 증가하고 있다. 이는 은분말의 입자 크기가 작아질수록 동일한 소결온도에서 소결이 더욱 많이 진행되었다는 것을 의미 하며, 이 결과는 Fig. 3에서의 결과와 일치한다. 즉, 390°C에서 소결시 은분말의 입자 크기가 10 nm로 작은 시편의 경우 소결이 상대적으로 많이 진행되어 큰 본딩력을 갖기 때문에 테이핑법으로 표면처리시 인쇄된 CNT 페이스트 패턴이 덜 떨어져 나가 높은 전류밀도를 나타낸다고 판단된다.

CNT 캐소드의 성능 평가를 위해서는 전류밀도의 크기도 중요하지만, 전계방출 에미션에 의한 발광 이미지의 관찰도 중요하다. 이유는 CNT 캐소드가 전계방출 디스플레이로 사용되기 위해서는 CNT 캐소드의 전체 면적에서 얼마나 균일하게 전자가 방출되는가 하는 균일성이 매우 중요하기 때문이다. Fig. 4는 전계가 3.1 V/μm인 경우 각 시편들의 발광 이미지를 나타낸 것이다. 발광면의 겉보기 면적은 10×10 mm²이지만, CNT 패턴이 존재하는 부분의 실제 면적은 0.5×10 mm²의 화소가 10

개 존재하기 때문에 5×10 mm² 이었다. 전체적으로는 균일한 발광 이미지를 보이고 있지만, 본딩재로 프릿유리를 사용한 Frit-Glass 시편과 1400 nm 직경을 갖는 은분말을 사용한 Ag1400NM 시편에 비해서 직경이 150 nm 이하인 은분말을 사용한 시편에서 더욱 균일한 발광 이미지가 관찰된다.

Fig. 5는 Fig. 4에서 CNT 페이스트용 본딩재로 사용된 은입자의 크기 변화에 따른 발광 이미지의 균일도가 다르게 나타난 이유를 알아보기 위하여 표면처리한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 5의 (a)와 (b)는 각각 Ag1400NM 시편과 Ag150NM 시편이며, (c)와 (d)는 각각 Ag40NM 시편과 Ag10NM 시편에 대한 사진이다. 그림에서 보듯이 은입자의 직경이 작아질수록 표면으로 돌출된 CNT(C로 표시된 부분)의 비율이 높아지고 있음을 확인할 수 있다. 이유는 은입자의 크기가 작을수록 3-Roll Miller를 사용해서 CNT 페이스트를 제조할 때 CNT를 균일하게 분산시킬 수 있었기 때문으로 사료된다. Fig. 4에서 균일한 발광 이미지가 나타나는 이유를 설명하는 인자로는 표면처리한 시편에서 표면으로 돌출된 CNT의 밀도와 더불어 캐소드 전극과 CNT의 전기적 접촉(contact) 상태도 매우 중요하다고 생각된다. 따라서 CNT 페이스트를 판상의 소다유리(soda-lime glass)에 스크린 인쇄한 후 390°C에서 60분 동안 열처리하여 소결시킨 후막에 대하여 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정함으로써 은분말의 입자 크기 변화에 따른 각 시편들 비저항(resistivity)을 계산하였다. Table 3에서 보듯이 본딩재로 사용된 은분말의 직경이 작아질수록 전기 비저항은 감소하고 있다. 직경이 1400 nm와 150 nm인 시편인 Ag1400NM과 Ag150NM 시편의 경우 전기 비저

Table 2. Hardness of sintered disc containing various Ag powders.

Specimens	Hardness (HV)
Ag10NM	24.9
Ag40NM	24.5
Ag150NM	23.6
Ag1400NM	22.6

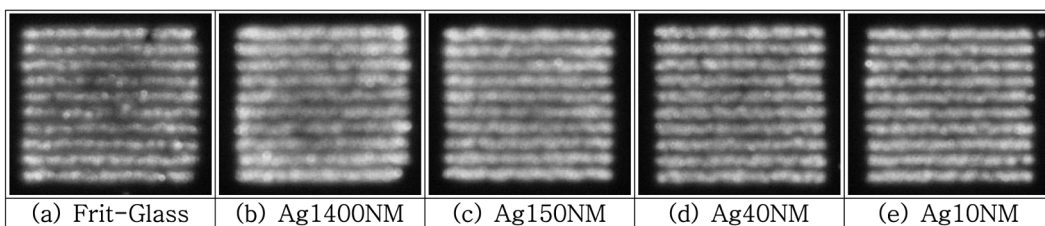


Fig. 4. Dependence of field emission images of CNT emitter on bonding materials.

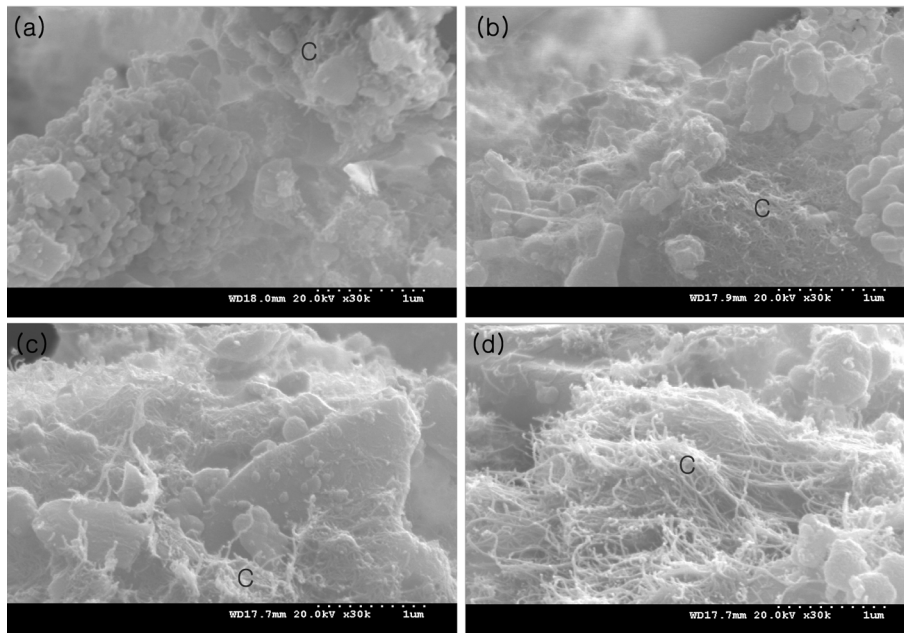


Fig. 5. SEM images of CNT patterns after surface treatment by tapping method for different diameters of Ag nano powders. (a) Ag1400NM, (b) Ag150NM, (c) Ag40NM, (d) Ag10NM.

Table 3. Electrical resistivity of patterned thick film containing various Ag powders.

Specimens	Resistivity (Ωcm)
Ag10NM	14.50
Ag40NM	17.67
Ag150NM	18.57
Ag1400NM	20.84

항이 각각 $20.84 \Omega\text{cm}$ 와 $18.57 \Omega\text{cm}$ 인 반면, 직경이 40 nm와 10 nm인 시편인 Ag40NM과 Ag10NM 시편의 경우 각각 $17.67 \Omega\text{cm}$ 와 $14.50 \Omega\text{cm}$ 으로 낮은 전기 비저항을 보인다. 이 결과는 직경이 작은 은분말을 사용한 Ag10NM 시편의 경우 직경이 큰 은분말을 사용한 시편에 비해 기관과 CNT와의 전기적 접촉이 상대적으로 우수하기 때문에 더욱 균일한 발광 이미지를 나타내는 것과 관계가 깊다고 생각된다.

이상과 같이 스크린 인쇄법으로 CNT 캐소드를 제작 시 분당재의 종류 및 입자 크기 변화에 따른 소결거동 및 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 나노미터 크기를 갖는 은분말을 분당재로 사용하여 균일한 발광 이미지와 우수한 전계방출 특성을 가지는 CNT 캐소드의 제작이 가능함을 확인할 수 있었다. 특히, 은분말의 직경이 1400 nm에서 10 nm로 작아짐에 따라 인쇄한 CNT 페이스트 막이 동일한 소결온도에서 더 많은 소결이 진행되었으며, 이로 인해서 CNT와 캐소드 전극의 전기적 접촉성이 향상되었다. 이런 현상은 결과적으로 은분말을 분당재로 사용해 스크린 인쇄법으로 제조한 CNT

캐소드의 전계방출 전류밀도의 향상과 발광 이미지의 균일성 향상에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

우수한 전계방출 전류밀도와 균일한 발광 이미지를 갖는 CNT 캐소드를 제작하기 위하여 나노미터 크기의 직경을 갖는 은분말(Ag powder)을 CNT 페이스트용 분당재로 사용하여, 은분말의 입자 크기에 따른 스크린 인쇄한 CNT 패턴의 소결특성과 CNT 캐소드의 전계방출 특성에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CNT 캐소드의 제작시 CNT 페이스트용 분당재로 150 nm 이하의 직경을 갖는 은분말을 사용한 시편에서는 frit-glass를 분당재로 사용한 시편에 비해 동일한 전계에서 더욱 큰 전계방출 전류밀도가 나타났으며 더 균일한 발광 이미지를 얻을 수 있었다.

2. CNT 페이스트용 분당재로 사용되는 은분말의 직경을 1400 nm에서 10 nm까지 변화시킨 경우, 은분말의 직경이 작아질수록 더욱 발광특성이 우수한 CNT 캐소드를 제작할 수 있었다. 이유는 은분말 입자의 직경이 작아질수록 CNT의 분산특성 향상과 은입자의 비표면적 증가로 인해 390°C 에서 소결이 많이 진행되어 CNT와 캐소드 전극사이의 전기적 접촉이 향상되었기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10436-0) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2912 (1998).
2. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1184 (2000).
3. J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli and W. A. de Heer, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 918 (1998).
4. Y. C. Choi, Y. M. Shin, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. H. Lee and B. S. Lee, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1457 (2001).
5. L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2071 (2000).
6. Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee and B. S. Lee, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4898 (2000).
7. D. H. Kim, H. S. Jang, C. D. Kim, D. S. Cho, H. D. Kang and H. R. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 232 (2003).
8. R. Meyer, *Tech. Dig. Euro Disp.*, **90**, 26 (1990).
9. H. N. Lin, Y. H. Chang, J. H. Yen, J. H. Hsu, I. C. Leu and M. H. Hon, *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 422 (2004).
10. C. W. Chen, M. H. Lee and S. J. Clark, *Appl. Surf. Sci.*, **228**, 143 (2004).
11. Y. Qin, M. Hu, H. Li, Z. Zhang and Q. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4021 (2007).
12. J. E. Lee, Y. J. An, J. H. Lee, W. S. Chung and Y. R. Cho, *Kor. J. Mater. Res.*, **17**, 3 (2007).
13. W. H. Qi, *Physica B*, **365**, 46 (2005).
14. T. J. Vink, M. Gillies, J. C. Kriege, and H. W. J. J. van de Laar, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3552 (2003).
15. Y. C. Kim, K. H. Shon, Y. M. Cho, and E. H. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5350 (2004).
16. H. J. Lee, Y. D. Lee, W. S. Cho and B. K. Ju, *SID 2006, Dig. Tech. Pap.*, 638 (2006).
17. D. J. Kim, Y. H. Song, J. W. Jeong, J. H. Lee and K. Y. Kang, *SID 2006, Dig. Tech. Pap.*, 663 (2006).
18. S. Kleiman and R. Chaim, *Mater. Lett.*, **61**(23124), 4489 (2007).