

삼극형 CNT 전자원에 대한 신뢰성 평가

강준태^{a*} · 김대준^a · 정진우^a · 김동일^a · 김지선^a · 이형락^b · 송윤호^a

^a한국전자통신연구원, 대전, 305-700

^b경북대학교 물리학과, 대구, 702-701

(2008년 10월 31일 받음, 2009년 3월 25일 수정, 2009년 3월 26일 확정)

삼극형(triode type) 전자 방출원을 프린팅된 CNT(Carbon Nanotube) 에미터를 이용하여 제작하였다. 후면노광(Back Exposure)방법으로 CNT 에미터의 높이를 균일하게 하고, 나노 Ag를 첨가하여 CNT와 전극 사이의 접착력 및 전기전도성을 높임으로써 고전압, 고전류 구동 시 신뢰성을 확보하였다. 게이트 높이가 에미터 길이에 비해 비교적 높은 매크로 게이트 구조를 사용하여 누설 전류가 적고 안정적인 구동이 가능하였다. 제작된 삼극형 전자 방출원은 DC 전압이 인가된 상태에서 일정 시간 동안 전계방출 전류를 측정하여 신뢰성을 평가하였다. 가열 배기 에이징(Aging) 과정을 거친 경우 약 12 시간 동안 안정적인 전계방출 특성을 보였다. 이 때 게이트 누설전류는 약 10 % 미만이었다.

주제어 : 탄소나노튜브, 전계 방출, 신뢰성, 에이징, 나노 Ag, 삼극형 CNT 전자원

I. 서 론

탄소나노튜브(CNT)는 뛰어난 기계적 강도, 전기 전도성, 내화학성 그리고 높은 종횡비(aspect ratio) 등의 특성으로 인해 센서, 연료전지, 전자 방출원 등 여러 분야에서 활발히 연구되고 있다 [1]. 그 중에서도 높은 종횡비에 의한 낮은 문턱 전계(threshold field)를 이용한 전자 방출원 활용이 관심의 대상이 되고 있다. 전자 방출원은 전계 방출 표시소자(FED, field emission display), 램프(lamps), 가스방전(gas discharge), X-선원 등에 응용될 수 있다 [2-7].

특히 X-선원에 응용되기 위한 전자 방출원은 X-선 방출을 위한 고전압, 고전류 인가 조건이 필요하다. 이러한 조건에서 CNT 개당 방출 전류가 크기 때문에 열에 의한 CNT의 파손이 발생한다 [8-10]. 그래서 고전압, 고전류 환경에서의 안정된 전계방출 특성을 확보하는 것이 가장 큰 이슈이다.

본 연구에서는 전계방출에 기여하는 에미터 개수를 증가시키기 위해서 에미터 제작 시 후면노광 방법으로 높이를 균일하게 하였고, 나노 Ag를 사용하여 CNT와 전극 사이의 접착력과 전기전도성을 높였다. 이와 같이 최적화된 CNT 페이스트를 이용하여 초소형 삼극형 CNT 전자원을 제작하고 고전압, 고전류 환경에서 신뢰성을 평가하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용한 탄소나노튜브는 열화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition)으로 합성한 다중벽 CNT (MWNT, multi-walled CNT)로, 길이가 약 10 μm, 직경이 4~6 nm 이고 화학적으로 정제되어 약 95 %의 순도를 가진다. CNT를 이소프로필 알코올(IPA, isopropyl alcohol) 용매에 고속분산기(26,000 rpm)로 30분 동안 분산시켰다. 일반적으로 CNT는 분산 후 다시 응집되려는 특성을 가지고 있으므로 분산 용매로 계면 활성 특성이 있는 IPA를 사용하였다. 그리고 IPA는 건조과정에서 제거된다. CNT 페이스트 제조 시 나노 Ag와 CNT는 약 1:2의 질량비로 첨가되었고, 후면노광을 위해 광개시제(photo-initiator)와 모노머(monomer)를 첨가하였다. 사용된 나노 Ag의 크기는 10~30 nm이다. 노광 공정을 통해 CNT 페이스트가 특정 파장(deep UV)의 자외선을 받으면 광개시제가 반응하여 모노머와 함께 유기 바인더가 고분자 중합 반응을 일으킨다. 따라서 노광된 부분은 현상 과정 후 캐소드 기판 상에 남아 에미터 패턴을 형성한다. 광개시제와 모노머는 각각 2:1의 질량비로 첨가되었다. CNT 페이스트의 조성비가 최적화되면 CNT 에미터의 패턴성이 향상되고 높이가 균일도가 증가된다 [11].

* [전자우편] notation@etri.re.kr

12mm×15mm 크기의 ITO(indium tin oxide) 코팅된 soda 유리를 캐소드 기판으로 사용하였다. 후면 노광용 마스크로 사용하기 위해 ITO 전극 상에 전자빔 증착법(e-beam evaporation)으로 크롬(Cr)을 코팅한 후 포토-리소그래피(photo lithography) 방법으로 에미터 형태 부분만 제거하였다. 에미터 형태는 100 μm 원형 배열이다. CNT 페이스트는 Cr 전극 상에 스크린 프린팅 되고 후면노광 시 Cr 전극이 제거된 부분만 UV에 노출 되어 현상 과정 후 그 부분만 에미터로 남게 된다. 이 때, UV에 노출된 부분에서 광의 침투깊이가 비슷하다고 볼 수 있기 때문에 현상 공정 후 균일한 높이의 에미터 제작이 가능하다. 이후 260℃에서 2시간 동안의 소성(burning) 과정과 표면처리 과정을 거치면서 높이가 비교적 균일하고 나노 Ag 에 의해 접착력 및 전기전도성이 높은 CNT 에미터가 만들어진다.

일반적으로 삼극형 CNT 전지원은 얇은 게이트 절연막을 가지는 마이크로 게이트(micro gate) 구조를 사용한다 [12]. 마이크로 게이트 구조는 게이트와 캐소드 거리가 가까워 게이트에 의한 전계가 각각의 CNT마다 다르게 인가될 수 있고, 게이트 절연막 높이에 비해 게이트 홀이 비교적 넓어 아노드에 의한 전기장이 CNT 에미터에 영향을 미칠 수 있다. 이와 달리 높은 전류 밀도를 얻기 위해 금속 메쉬(mesh) 구조를 채택하는 경우도 있다 [13]. 금속 메쉬를 사용할 경우 일반적으로 CNT 에미터가 메쉬 전극 바로 아래 놓이게 되어 캐소드에서 아노드로 진행되는 전자빔이 게이트 전극과 교차 되면서 누설 전류가 크게 발생할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 마이크로 게이트에 비해 절연막이 두꺼운 매크로 게이트 구조를 적용하였다. 매크로 게이트(macro gate)는 캐소드와 게이트간의 거리가 게이트 홀의 직경보다 크거나 같아서 아노드에 의한 전기장을 대부분 차단할 수 있기 때문에 게이트 전압에 의해서만 전계 방출이 조절 된다 [14]. 또한 게이트 전극이 CNT 에미터로부터 비교적 멀리 떨어져 있기 때문에 에미터에 인가되는 전기장의 분포가 비교적 균일하다.

Fig. 1에 매크로 게이트 구조를 적용한 삼극형 전자원의 모식도를 나타내었다. 앞서 제작된 캐소드 기판 위에 유리 재질의 게이트 스페이서, Kovar 재질의 게이트 전극 그리고 도넛 형태로 가공된 덮개 유리를 적층한 후 유리 프리트(frit)으로 용접하였다. 이 때 CNT 에미터 패턴과 1:1로 대응되는 직경 200 μm 홀이 형성된 게이트 전극은 현미경을 이용하여 에미터 패턴과 미리 정렬된다. 게이트 전극의 두

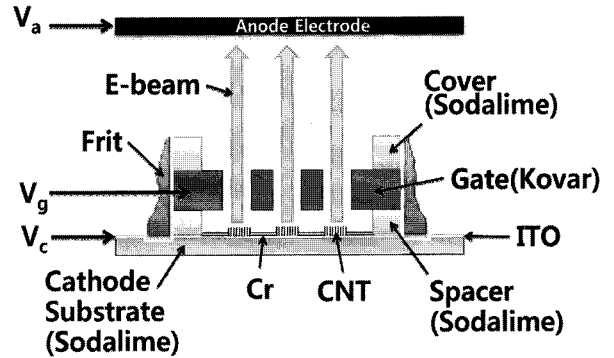


Figure 1. Schematic diagram of the triode CNT electron source with macro gate structure.

께는 200 μm, 게이트 스페이서의 높이는 150 μm이다. 아노드 전극과 게이트 전극에는 DC 전압이 각각 인가된다.

Fig. 2(a)는 제작이 완료된 삼극형 CNT 전자원을 나타낸 사진이다. 위에서 언급한 것처럼 게이트 전극과 캐소드 기판의 접합은 고전압, 고전류 구동 시 구조적 강성이 확보되고 접합 후 아웃갯싱(outgassing)이 적도록 VFD(vacuum fluorescent display)용 진공 실장 제조에 널리 사용되는 저 용점 유리 프리트를 사용하였다. 게이트 전극 위에 직경 6 mm 직경을 가지는 도넛 형태의 덮개를 씌우고 유리프리트로 고정하여 캐소드에서부터 스페이서, 그리고 게이트에 이르기 까지 매우 강력한 고정성을 확보할 수 있었다. Fig. 2(b)는 게이트 홀과 1:1로 정렬된 CNT 에미터의 현미경 사진이다.

먼저, 제작된 CNT 페이스트의 특성 분석을 위해 3인치 크기의 ITO 유리 기판에 스크린 프린팅 및 후면 노광 방법으로 5.7cm×3.7cm 크기의 도트(dot) 패턴의 전계 에미터를 제작하였다. 녹색 형광막이 코팅된 ITO 기판을 아노드로 사용하여 이극 구조(diode type)로 CNT 에미터의 전계 방출 특성을 측정하였다. 전계방출 전류 측정은 진공 챔버 내에서 10⁻⁶ Torr의 고진공 상태에서 실시하였다. 캐소드

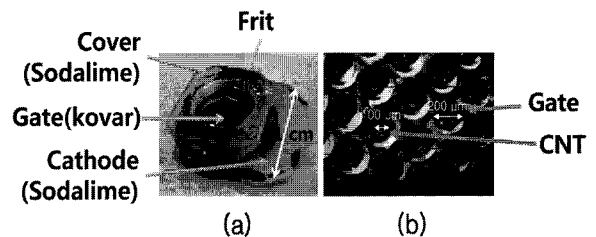


Figure 2. Photograph of (a) the fabricated triode CNT electron source, (b) shows the macro gate and the CNT emitter.

와 아노드의 간격은 300 μm 두께의 유리 스페이서를 이용하였다. 전압원은 Keithley 248, 전류계는 캐소드에 직렬로 연결된 Keithley 6487 Picoammeter가 사용되었다.

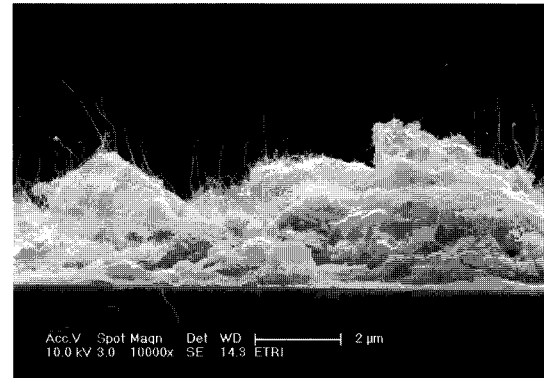
삼극형 CNT 전자원은 챔버 내에서 히터(heater)로 캐소드 아래 부분을 120°C 까지 가열하였다. 120°C를 유지하면서 게이트 전압을 800 V 까지 20 V씩 순차적으로 승압하기를 10회 실시하여 에이징 하였다. 에이징 후 아노드와 게이트 전극에 고정전압을 인가하여 12시간 동안 아노드와 게이트 전류를 측정하였다. 또 다른 샘플은 상온에서 동일하게 에이징한 후 같은 방법으로 신뢰성을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

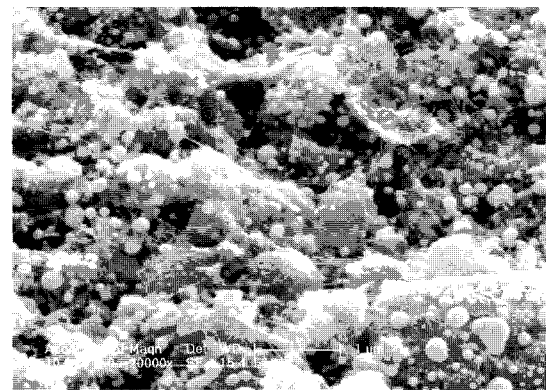
Fig. 3은 제작이 완료된 CNT 에미터의 SEM 사진이다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 용융된 나노 Ag에 의해 CNT 에미터가 캐소드 기판에 비교적 잘 접착되어 있는 것을 확인할 수 있고, Fig. 3(b)는 나노 Ag와 CNT들의 네트워크 형성이 잘 되어 균일한 표면 형상임을 보여준다. 약 100 nm 정도 크기의 입자는 나노 Ag가 뭉쳐진 것이고, 큰 입자들은 바인더가 탄화(carbonization)된 것이다. Fig. 3(c)는 나노 Ag가 CNT 에미터 전체에 균일하게 분포되어 있음을 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 확인한 사진이다.

CNT와 캐소드 사이의 전도율을 높이기 위해 단순히 금속입자를 사용한 경우가 보고되었지만 [15] 이는 에미터 제작 과정 중 높은 소성 온도로 인해 CNT에 손상을 가져올 수 있다. 이와 달리 분자수에 비하여 표면적이 상대적으로 큰 나노 Ag는, 낮은 용융 온도 특성으로 인해 CNT에 열손상을 주지 않고도 CNT 에미터가 기판에 강하게 접착될 수 있도록 할 수 있으며, 더 나아가 용융된 나노 Ag는 기판과 CNT 사이의 저항을 줄이고 네트워크로 형성된 Ag는 각 CNT 에미터의 저항 차를 줄여 전계 방출을 균일하게 할 수 있다.

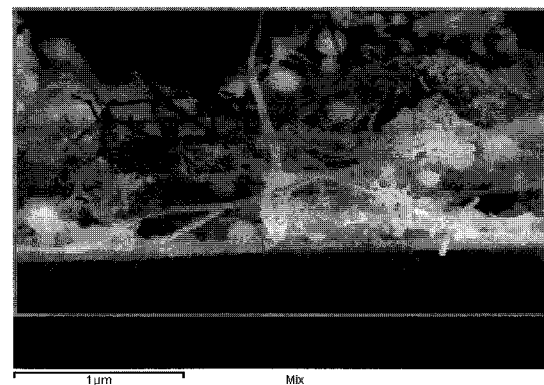
Fig. 4는 이극 구조로 측정된 3인치 CNT 에미터의 발광 사진과 I-V 특성 그래프를 나타낸다. 아노드 전류가 측정 가능한 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 일 때 인가된 전기장을 동작전계(turn on field)로 정의하면 이 에미터는 약 1.3 V/ μm 의 동작 전계를 보여주었다. Fig. 4(a)는 DC 전압 2.2 V/ μm 에서 아노드 전류가 약 1.7 mA일 때 발광 이미지를 나타낸 것이다. 나노 Ag로 인해 CNT 에미터와 캐소드 기판 사이 접착력 향상뿐만 아니라 CNT 에미터들 사이의 접촉 저항



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM images of the CNT emitter with nano Ag; (a) cross-section and (b) top view, (c) distribution of nano Ag(dots) by EDS.

이 매우 감소하므로 전계방출 특성이 향상되는 것으로 추측된다. Fig. 4(b)의 F-N plot으로부터 식(1)을 이용하여 계산한 field enhancement 값은 5634이다. 여기에서 d는 캐소드와 아노드 간의 거리(m)이고, B는 상수로 $-6.83 \times 10^9 [V \cdot eV^{-3/2} \cdot m^{-1}]$ 값을 갖는다. S는 F-N plot의 기울기를 나타내고, ϕ 는 CNT의 일함수(work function)로

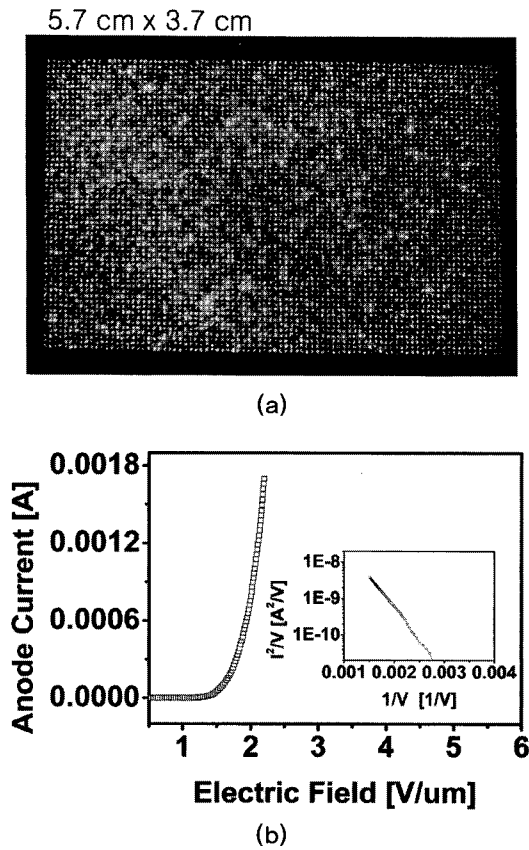


Figure 4. (a) The CL image (emission area 5.7cm×3.7cm) (b) the plot of anode current vs. applied field of the CNT emitter : diode type. The inset shows the corresponding F-N plot.

4.6 eV로 가정하여 계산하였다.

$$\beta = \frac{Bd\Phi^{3/2}}{S} \quad \text{식 (1)}$$

이상과 같이 CNT 페이스트의 최적화를 통해 CNT 에미터의 높이 균일도 향상, 기판과의 접착력 향상 그리고 접촉 저항의 감소로 뛰어난 전계 방출 특성을 확보하였다. 이 CNT 에미터를 삼극형 CNT 전자 방출원으로 제작하여 고전압, 고전류 조건에서 신뢰성을 측정하였다.

Fig. 5는 삼극형 CNT 전자원을 상온에서 에이징한 것과 가열배기 환경에서 에이징한 것을 DC 전압조건에서 신뢰성을 평가하여 비교한 그래프이다. 이 때 전류밀도는 전류를 CNT 에미터 dot이 차지하는 면적으로 나눈 값이다. 상온에서 에이징을 실시한 샘플의 경우 $V_a=7$ kV, $V_g=800$ V에서 아노드 전류는 약 26 mA/cm^2 로 안정적이다가 몇 차례 아크(arc) 발생 후 급격한 전류감소가 일어났다. CNT

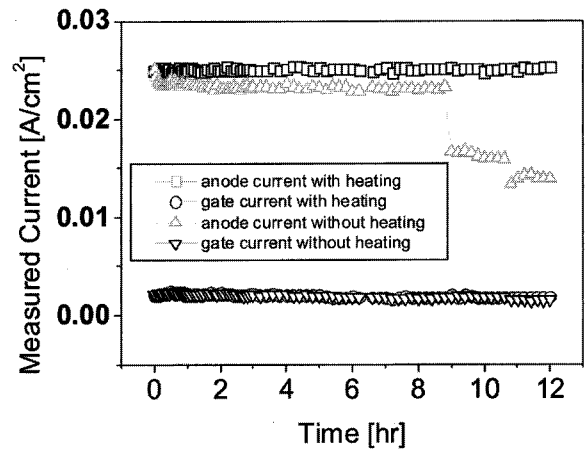


Figure 5. 12 hours reliability test of the triode-type CNT electron source after aging with & without heat-exhausting.

전자원이 제작된 후 대기 중에 노출되면서 가스 및 수분 등이 CNT에 흡착되어 아크를 유발한 것으로 생각된다. 또한 아크 발생 시 발생한 가스가 전계방출 동안 CNT를 손상시켜 전계방출 특성이 저하된 것으로 판단된다.

진공 챔버 내에서 캐소드 하단부를 120°C 로 가열한 상태에서 에이징을 실시한 후 $V_a=7$ kV, $V_g=800$ V 조건에서 전계방출 전류를 측정하였다. 가열배기를 한 경우는 하지 않은 경우와 달리 전계방출 전류 변동율이 초기 전류 대비 4.5 % 범위 안에서 매우 안정적이었고 전류감소는 거의 보이지 않았다. CNT에 흡착된 가스 및 수분 등이 가열배기 에이징 과정에서 제거되어 전류감소가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 매크로 게이트 구조를 적용하여 게이트로 빠져나가는 누설전류는 아노드 전류 대비 약 10 % 미만으로 비교적 높은 효율을 보여주었다. 또 게이트 전류가 천천히 감소하였는데 이는 게이트 홀에 근접해 있던 CNT가 열화되어 에지(edge) 효과의 영향이 감소했기 때문으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 높은 전류 밀도 하에서 CNT 에미터의 전계방출 신뢰성을 확보하기 위해 전계 방출에 기여하는 각각의 CNT에 부과되는 전류 부하를 줄이는데 초점을 맞추었다. 후면노광 방법으로 CNT 에미터 높이를 균일하게 하고, 결합 물질로 용융점이 낮은 나노 Ag를 사용하여 CNT와 기판 사이의 접착력과 전기전도도 및 CNT 서로간의 저항 차이를 줄이도록 하였다. 그리고 매크로 게이트 구조를

사용하여 게이트 누설 전류를 줄이는 동시에 고전압, 고전류 구동 조건에서 안정적인 삼극형 CNT 전자원을 제작하였다. 또한 전계에미터의 구동 시 가열배기 에이징 과정을 거칠 경우 보다 향상된 신뢰성을 확보한다는 사실을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2008년 지식경제부 IT성장동력기술개발 연구비로 수행하였습니다.

참고문헌

- [1] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, and Walt A. de Heer, *Science* **297**, 787 (2002).
- [2] W. A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
- [3] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, and D. Tománek, *Science* **269**, 1550 (1995).
- [4] N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. You, S. H. Jo, C. G. Lee, and J. M. Kim, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 265 (2001).
- [5] Y. Saito and S. Uemura, *Carbon* **38**, 169 (2000).
- [6] R. Rosen, W. Simendinger and C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1668 (2000).
- [7] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, and F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2578 (2001).
- [8] J. M. Bonard, C. Klinke, K. A. Dean, and B. F. Coll, *Phys. Rev. B* **67**, 115406 (2003).
- [9] T. Fujieda, K. Hidaka, M. Hayashibara, T. Kamino, H. Matsumoto, Y. Ose, H. Abe, T. Shimizu, and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5739 (2004).
- [10] G. Zhang, J. Chen, S. Z. Deng, J. C. She, and N. S. Xu, *Ultramicroscopy*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 November (2008).
- [11] D. J. Kim, Y. H. Song, J. W. Jeong, J. H. Lee, and K. Y. Kang, *SID 2006, Digest of Technical Papers*, 663 (2006).
- [12] Y. M. Wong, W. P. Kang, J. L. Davidson, B. K. Choi, W. Hofmeister, and J. H. Huang, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 2069 (2005).
- [13] H. Y. Choi, W. S. Chang, H. S. Kim, Y. H. Park, and J. U. Kim, *Phys. Lett. A* **357**, 36 (2006).
- [14] J. W. Jeong, Y. H. Song, D. J. Kim, S. H. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Kang, *IDW 2005, Proceedings of the 12th IDW*, 1683 (2005).
- [15] C. G. Lou, X. B. Zhang, W. Lei, and C. Qi, *Appl. Surf. Sci.* **251**, 254 (2005).

The Reliability Evaluation about the Triode-Type CNT Emission Source

J. T. Kang^{a*}, D. J. Kim^a, J. W. Jeong^a, D. I. Kim^a, J. S. Kim^a, H. R. Lee^b, and Y. H. Song^a

^a*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-700*

^b*Department of Physics, Kyungpook national University, Daegu 702-701*

(Received October 31, 2008, Revised March 25, 2009, Accepted March 26, 2009)

The electron emission source of triode type has been fabricated using CNT paste. The nano Ag particle and photosensitive polymers were added to the CNT paste. The surface roughness of the CNT emitter was uniform by the back exposure method. The added nano Ag particle improves the adhesion and the electric conductance with small variation in the CNTs and between electrode. After the aging with heat-exhausting, the reliability of the triode CNT electron source was secured in the high voltage and current operation for 12 hours. At this time, the gate leakage current was about 10 % less than.

Keywords : CNT, Field emission, Reliability, Aging, Nano Ag, Triode CNT electron source

* [E-mail] notation@etri.re.kr