

인쇄용 페이스트의 조성변화가 탄소나노튜브 캐소드의 전계방출 특성에 미치는 영향

최우석 · 신허영 · 김동희 · 안병건 · 정원섭 · 이동구* · 조영래[†]

부산대학교 공과대학 재료공학부
*금오공과대학교 신소재시스템공학부

Effects of Materials Composition in CNT Paste on Field Emission Properties in Carbon Nanotube Cathodes

Woo-Suk Choi, Heo-Young Shin, Dong-Hee Kim, Byung-Gun Ahn, Won-Sub Chung,
Dong-Gu Lee* and Young-Rea Cho[†]

Division of Material Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735
*Division of Material Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

(2003년 9월 8일 받음, 2003년 10월 1일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of paste materials on field emission properties in a carbon nanotube(CNT) cathode were investigated for high-efficient field emission displays. The major components in CNT paste for screen printing were a metallic Ag-paste, a dielectric glass-frit and CNT ink. The emission current from the cathode by an electron tunneling effect increased with an increase in the dielectric material fraction in the CNT paste, which is related to an increase of field enhancement factor in Fowler-Nordheim equation. The surface treatment used, after soft baking of the screen-printed CNT films, greatly affected the decrease in the turn-on field in CNT cathode and the uniformity of emission sites over the entire CNT film area.

Key words field emission, carbon nanotube, screen print, paste materials

1. 서 론

전계방출 표시소자(FED: field emission display)는 마이크로팁 주위에 강한 전기장이 형성될 때 일어나는 양자역학적인 전자의 방출현상을 이용하는 진공 미세소자이다. FED는 구조 및 동작 원리가 마이크로 전자총을 사용하는 평판 디스플레이라는 점을 제외하면, 음극선관(CRT: cathode ray tube)과 유사하다. 또한, FED는 다른 평판 디스플레이에 비해 진공(vacuum)을 전송매개로 사용하므로 동작 속도가 매우 빠르고, 동작 온도 범위가 넓으며, 화소당 많은 수의 전자총을 가지므로 몇 개의 마이크로팁이 손상되어도 단위 화소의 동작에 영향을 덜 받는 장점이 있다.¹⁾ 이러한 차세대 평판디스플레이 소자인 FED의 상용화를 위해서는 균일성과 신뢰성이 우수한 저전압 동작의 캐소드 개발이 필수적이다.²⁾ 최근, 나노미터(nm) 크기의 작은 반경과 높은 종횡비(aspect ratio) 및 전계방출 특성이 뛰어난 물질인 탄소나노튜브(CNT: carbon nanotube)의 등장으로 고효율 전자방출원의 실현 가능성이 한층 높아지고 있다. CNT를 전자방출원으로 이용하는 방법에는 CNT paste를 사용하는 방법과³⁻⁶⁾ 촉매 금속 상에 CNT를 선택적으로 성장시켜 사용하는 방법

이⁷⁻⁹⁾ 있다. CNT paste를 사용하는 방법은 후막공정이 가능하여 경제적이며, 500°C 이하의 저온에서 모든 공정이 가능하기 때문에 기판재료로 가격이 싸고 진공특성이 우수한 소다유리(soda-lime glass)를 사용할 수 있어서 FED의 저 가격화와 대면적화에 유리하다.

Nilsson 등의 연구에 의하면 CNT 캐소드의 전계방출 특성은 캐소드전극에 탑재된 CNT의 밀도변화에 의해서 크게 영향을 받는다. 이유는 2극형모드(diode mode)로 전계방출특성 평가시 캐소드전극과 애노드전극 사이에 인가되는 전압이 비록 동일하다 해도 각각의 CNT에 작용되는 전계는 달라질 수 있기 때문으로 설명하였다. 즉, 표면으로 돌출된 CNT의 상태를 변화시킴으로써 각각의 CNT에 미치는 전계강화(electric field enhancement) 효과를 변화시킬 수 있다고 하였다.⁹⁾ 본 연구에서는 CNT paste를 사용한 후막공정인 스크린 인쇄법으로 캐소드를 제작할 때 CNT paste용 본딩재(bonding materials)로 사용되는 재료들의 조성변화가 CNT 캐소드의 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 특히, CNT paste에 사용되는 본딩재의 전기적 전도성(electrical conductivity) 변화에 따른 CNT 캐소드의 전계방출강화 효과에 대해서 연구하였다. 또한 인쇄방법(screen printing)으로 제조한 CNT 캐소드에 대해서 기계적 방법으로 표면 처리한 경우와 430°C에서 후열처리 하였을 때 전계방출 특성의

[†]E-Mail : yescho@pusan.ac.kr

변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

CNT 캐소드는 기판상에 캐소드전극과 전계방출 재료인 CNT 에미터가 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 기판은 투명전극(ITO: indium doped tin-oxide)이 코팅된 판상의 소다라임 유리가 사용되었다. 캐소드전극은 면저항이 대략 $30 \Omega/\square$ 인 ITO가 사용되었으며, 캐소드전극은 별도의 패터닝 공정 없이 한쪽면 전체에 ITO가 코팅된 상태로 사용하였다. Fig. 1은 본 연구의 대략적인 실험순서와 각 공정에서의 핵심소재 및 특성평가 내용을 간략하게 표시한 것이다. 아크방전법으로 합성한 단중벽 CNT분말을 메칠알콜에 넣어 초음파기를 사용해서 5시간 동안 작동시킴으로써 CNT분말을 미세하게 분산시켰다. 분산시킨 CNT분말을 유기성 바인더와 섞어서 CNT ink를 제조하였는데, 유기성 바인더로는 터피네올과 에칠셀룰로스를 사용하였다. CNT ink의 점도는 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 로 가열된 핫플레이트 상에서 메칠알콜을 증발시킴으로써 조절이 가능하였다.

인쇄용 CNT paste는 CNT ink와 CNT를 캐소드전극에 고정시키는 역할을 하는 본딩제와 혼합시켜 제조하였다. 본딩제로는 전기전도성을 변화시킬 목적으로 전도성 재료와 비전도성 재료가 사용되었다. 전도성 재료로는 전극 형성용 Ag-paste가 사용되었으며, 비전도성 재료로는 전자소자의 진공패키징에 널리 사용되는 유전체 재료인 glass-frit가 사용되었다. 스크린 인쇄용 마스크로는 SUS-325 메쉬, 두께가 $15 \mu\text{m}$ 인 에멀전을 사용하였다. 스크린 인쇄 후 150°C 에서 건조시켰으며, CNT paste에 포함된 유기성 바인더를 제거하기 위하여 대기 분위기의 350°C 박스형 로에서 열처리하였다. 승온속도는 분당 5°C 로 일정하게 하였으며, 350°C 에서 60분 동안 유지시킨 후 노냉시켰다. 캐소드의 전계방출 특성은 10^{-6} torr의 진공도를 갖는 전계방출 특성평가 장치를 사용해서 2극형모드로 상온에서 측정하였다. 각각의 시편에 대해서 3단계에 걸쳐

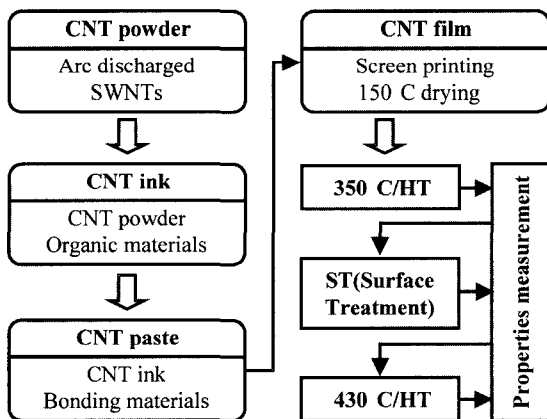


Fig. 1. A schematic experimental procedure describing this work.

전계방출 특성을 측정하였다. 즉, 유기성 바인더를 제거하는 공정인 350°C 열처리공정 후 첫번째 전계방출 특성을 측정하였으며, 두번째는 표면처리(ST: surface treatment) 후 하였으며, 대기분위기의 430°C 열처리(HT: heat treatment)후 세번째 특성평가를 하였다. 여기서, 표면처리는 접착성 테이프를 사용하여 수행하였으며, 430°C 까지의 열처리는 대기분위기의 박스형 로에서 분당 5°C 로 가열해서 60분 동안 유지 후 노냉시킴으로써 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 CNT paste를 구성하는 주요 성분인 본딩제의 조성변화와 표면처리에 따른 전계방출 특성을 나타내고 있다. Fig. 2에서 F10A0는 CNT paste를 구성하는 본딩제가 glass-frit만으로 이루어진 것을 의미하며, F0A10은 본딩제가 Ag-paste만으로 이루어진 것을 의미한다. 표면처리하기 전의 시편에서는 전계방출이 대략 1500 V에서 시작되고 있다. F0A10 시편에 비해서 F10A0 시편의 경우 좀더 낮은 전계에서 전계방출 현상이 관찰되며, 동일한 전계에서 방출되는 전류의 양도 많아짐을 볼 수 있다. 시편을 표면처리한 경우 표면처리 전의 시편에 비해서 2가지 측면에서 확실히 다른 특성을 보이고 있다. 첫번째는 전계방출이 시작되는 전압이 훨씬 낮아지며, 두번째는 전압증가에 의한 방출전류가 훨씬 급격하게 상승하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2에서 나타난 전계방출 특성은 캐소드와 애노드 판이 서로 마주보는 2극형 모드에서 측정된 값이며, 측정시 2개의 전극간 간격(d)이 $200 \mu\text{m}$ 이었기 때문에 그림에서 X축으로 표시된 전압(voltage)을 전계(electric field)로 쉽게 환산할 수 있다. F10A0 시편의 경우 표면처리하기 이전의 시편에서는 $6.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계에서 전계방출이 시작되지만, 표면처리후의 시편에서는 $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 낮은 전계에서 전계방출이 시작됨을 알 수 있다. 반

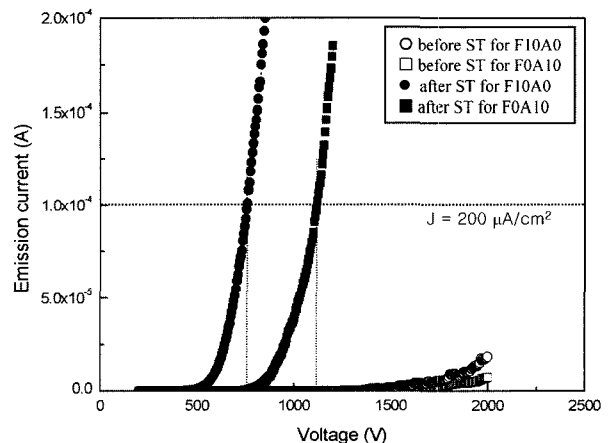


Fig. 2. Effects of surface treatment on the field emission properties for screen-printed CNT cathodes measured by diode mode in a vacuum chamber.

면, 본딩재가 Ag-paste만으로 형성된 F0A10 시편에서는 표면처리 이전의 시편에서는 7.5 V/ μm 의 전계에서 전계방출이 시작되고, 표면처리 이후는 3.5 V/ μm 의 전계에서 안정적 전계방출 현상이 관찰되고 있다.

각 시편의 전계방출에 의한 전류밀도는 측정된 방출전류에다 CNT에미터가 도포된 면적(A)로 나누면 계산이 된다. 본 연구의 경우 길이가 1 cm이고 폭이 0.5 mm인 띠형의 CNT막이 나란하게 10개 도포되어 있기 때문에 캐소드에서 에미터 면적은 0.5 cm²으로 계산된다. 따라서 표면처리한 시편에서 전계방출에 의한 전류밀도가 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 되는데 필요한 전계는 F10A0 시편의 경우 3.8 V/ μm 이고, F0A10 시편의 경우 5.7 V/ μm 로 계산된다. 이상의 결과에서 볼 때 본딩재로 glass-frit만 사용한 F10A0 시편은 Ag-paste만 사용한 시편에 비해서 전계방출 특성이 우수하다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 CNT paste를 구성하는 본딩재의 조성을 glass-frit와 Ag-paste 2가지로 고정시키고 배합비율을 20%씩 달리하여 제작한 시편의 표면처리 후 전계방출 특성을 나타내고 있다. Fig. 3에서 보듯이 본딩재로 비전도성인 glass-frit만 사용하고 Ag-paste를 사용하지 않은 F10A0 시편의 경우 가장 낮은 전계에서 전계방출이 일어나며, 본딩재에 첨가하는 Ag-paste의 양이 많을수록 전계방출에 필요한 전압이 점차로 증가함을 알 수 있다. 또한, 동일한 전계에서 관찰된 전계방출 전류의 양 역시 본딩재를 구성하는 전도성 Ag-paste의 양이 많을수록 작아진다. 이 결과는 CNT를 에미터 재료로 사용한 저전압 구동 FED의 개발시 본딩재의 선택에 중요한 자료를 제시한다. 즉, 낮은 전압에서 높은 전류밀도를 갖는 CNT캐소드를 제조하기 위해서는 CNT paste용 본딩재에서 비전도성 재료의 비율이 높아야 한다는 것을 의미한다.

Table 1은 본딩재의 성분에 따른 CNT막과 CNT ink의 전기적 전도성 변화를 알아보기 위하여 4점탐침(4-point probe) 장치로 측정한 면저항(sheet resistance)을 나타내고 있다. 예상한 바와 같이 비전도성 재료인 glass-

Table 1. Change of sheet resistance of CNT films dependance on compositions of bonding materials. F: glass-frit, A: Ag-paste.

Samples	Sheet resistance for samples (Ω/\square)	
	After 350°C	After 430°C
F10A0	10 ⁷	10 ⁷
F8A2	10 ⁷	10 ⁷
F6A4	267	0.94
F4A6	0.31	0.08
F2A8	0.22	0.05
F0A10	0.22	0.04
CNT ink	2422.9	21031

frit가 많은 F10A0 시편과 F8A2 시편에서는 면저항이 매우 크게 나타나며, 전도성 재료인 Ag-paste가 많은 F0A10 시편, F2A8 시편 및 F4A6 시편의 경우는 면저항이 작게 나타난다. 본딩재의 배합시 glass-frit와 Ag-paste를 무게비로 60대 40으로 제작한 시편인 F6A4의 경우 350°C 열처리한 시편에서도 비교적 큰 면저항을 보이고 있다. 이유는 350°C에서 열처리한 시편의 경우 아직도 비전도성을 갖는 유기성 바인더가 CNT막에 포함되어 있기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 Fig. 2의 F10A0 시편에 대해서 열적 안정성을 알아보기 위한 연구결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 보면, 표면처리한 시편(After ST)의 전계방출 특성이 가장 우수하게 나타나며, 이 시편을 430°C까지 대기 분위기에서 분당 5°C로 승온시켜 60분 동안 유지후 공냉시킨 시편(430°C/HT)의 경우는 표면처리하기 이전의 시편(Before ST)보다도 전계방출 특성이 나빠졌다. 이처럼 430°C에서 열처리한 시편에서 전계방출 특성이 급격하게 저하되는 이유는 열처리 공정중에 CNT가 심하게 열화(degradation) 되기 때문으로 추정된다.

Fig. 5는 F10A0 시편에 대해 표면처리하기 전과 후의 단면상태를 주사전자현미경(SEM: scanning electron micros-

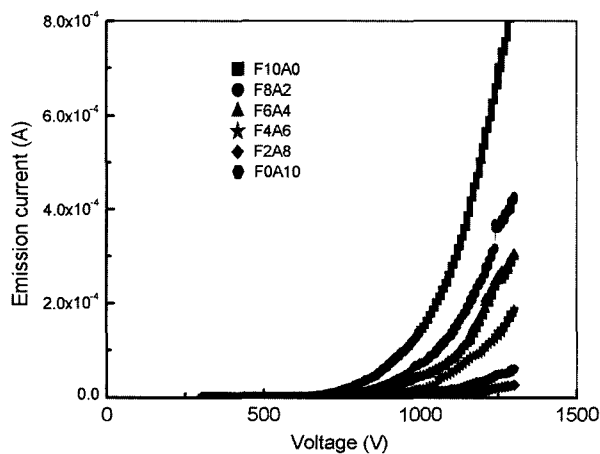


Fig. 3. Effects of compositions in bonding materials on field emission properties for surface-treated CNT cathodes.

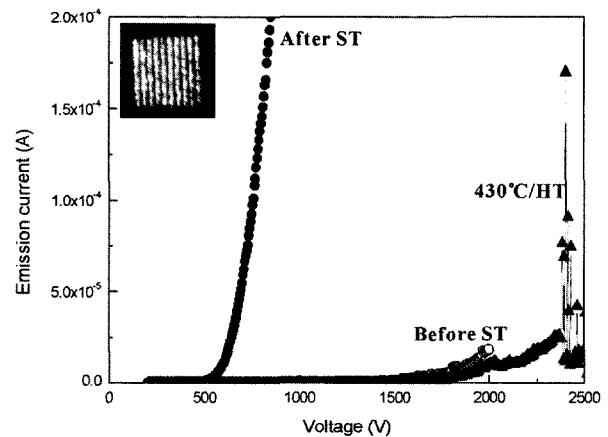


Fig. 4. Effects of surface treatment and heat treatment on the field emission properties for F10A0 sample. Inset is emission image for heat-treated CNT cathode.

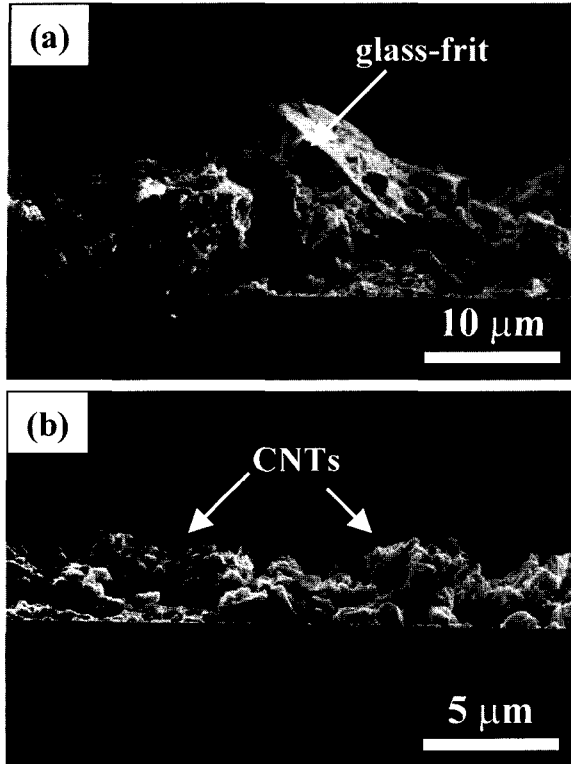


Fig. 5. Cross-section view of SEM photographs for F10A0 sample, (a) before surface treatment, (b) after surface treatment.

cope)으로 관찰한 사진이다. 표면처리하기 이전의 시편인 Fig. 5(a)의 경우 CNT막은 10 μm 정도로 두꺼우며, 부분적으로는 지름이 큰 glass-frit 입자들이 표면 돌출되어 있다. 이는 사용한 glass-frit의 평균입자 크기가 5 μm 로 상당히 컸던 것과 관계가 있다. 반면, 표면처리 이후의 시편인 Fig. 5(b)에서는 CNT막의 두께가 3 μm 정도로 작아졌으며, 시편의 표면에 많은 숫자의 CNT들이 존재함을 볼 수 있다. 즉, 접착성 테이프를 사용해서 표면처리를 하게 되면 입자반경이 큰 glass-frit들과 표면에 인접한 CNT막의 일부가 제거되면서 CNT 막의 두께가 줄어든다. 이 과정에서 CNT막의 내부에 존재하던 다수의 CNT들이 표면으로 돌출되는 효과가 생겨서 전계방출 특성이 개선된다고 판단된다. 따라서 테이프를 사용해서 CNT막의 표면처리를 할 경우는 CNT막의 구성원소가 소결되기 이전 단계에서 실시하는 것이 효과적이라는 것을 의미한다.

Table 2는 350°C에서 열처리한 시편에 대해서 표면처리하기 전과 후 및 430°C에서 열처리한 후에 측정된

Table 2. Thickness change of screen-printed CNT paste on ITO cathode after surface treatment and heat treatment.

Samples	Thickness of CNT film (μm)		
	Before ST	After ST	After 440°C HT
F10A0	10	3	1.6
FOA10	5	3	2.9

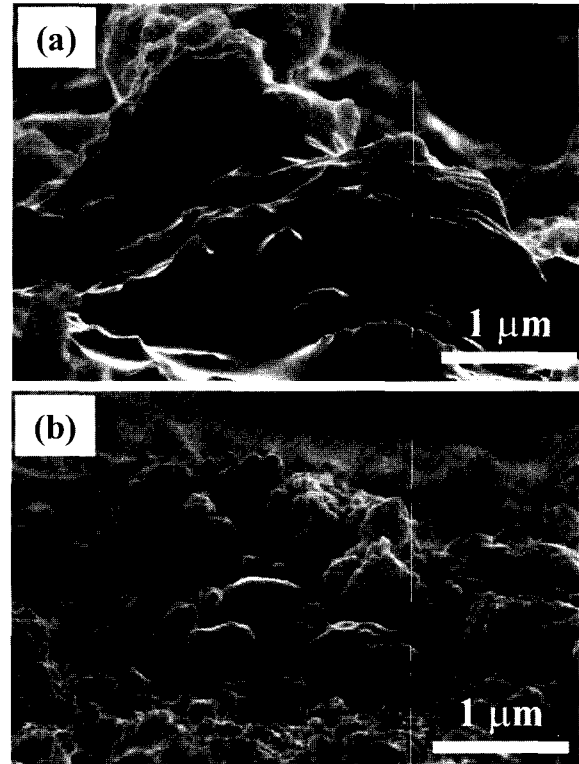


Fig. 6. Plane view of SEM photographs for 430°C heat-treated CNT films. (a) F10A0 sample, (b) FOA10 sample.

CNT막의 두께를 나타낸 것이다. 표면처리하기 전의 CNT막의 두께는 F10A0의 경우 대략 10 μm 이며, FOA10의 경우 대략 5 μm 으로 관찰되었다. 이는 본딩재를 구성하는 glass-frit 입자들과 Ag입자들의 초기 평균입자 크기와 밀접하게 관계되며, glass-frit의 입자가 Ag의 입자의 크기보다 훨씬 작았기 때문으로 생각된다. 표면처리 이후의 CNT막 두께는 F10A0와 FOA10 시편의 경우 모두 3 μm 정도로 나타났으며, 430°C에서 60분 동안 열처리한 후의 CNT막 두께는 각각 1.6 μm 과 2.9 μm 으로 나타났다. 즉, F10A0 시편의 경우는 표면처리와 430°C 열처리시 CNT막의 두께변화가 뚜렷하게 나타났다. 반면, FOA10 시편의 경우는 표면처리시 두께변화가 나타나지만, 430°C의 열처리 시에는 CNT막의 두께 변화는 거의 일어나지 않는다. 이 현상은 glass-frit과 Ag-paste의 소결온도 차이 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 430°C에서 60분 동안 열처리한 시편의 표면 상태를 SEM으로 관찰한 사진이다. F10A0 시편인 Fig. 6(a)의 경우, 본딩재인 glass-frit의 소결이 상당히 진행되어 CNT막의 표면이 유리화되어 있는 반면, FOA10 시편인 Fig. 6(b)에서는 Ag입자들의 소결이 거의 일어나지 않았음을 볼 수 있다. Fig. 6의 SEM 사진을 자세히 살펴보면 Table 2의 430°C로 열처리한 시편의 CNT막 두께변화를 설명할 수 있다. 예상한 대로 Fig. 6(a)의 F10A0 시편은 430°C 열처리시 바인더의 주성분인 glass-frit의 소결이 상당히 진행되었기 때문에 430°C 열처리 후에 CNT막의 두께가 급격하게 줄어들었으며, Fig. 6(b)의

FOA10의 시편에서는 아직도 본딩재를 구성하는 Ag입자들의 소결이 거의 진행되지 않았기 때문에 430°C 열처리 전후에 CNT막의 두께변화가 생기지 않는 것으로 판단된다.

본 연구의 내용을 더욱 명확하게 하기 위해서 다음의 3가지 측면에서 본 연구를 종합적으로 논의하는 것은 의미가 있는 것으로 생각된다. 첫째로, Fig. 2에서 표면처리를 하면 본딩재의 조성에 무관하게 모든 시편에서 전계방출 특성이 우수하게 나타난 이유는 Fig. 5에서 보듯이 표면처리로 인해서 더 많은 숫자의 CNT가 표면으로 돌출되기 때문으로 설명할 수 있다. 둘째로, Fig. 3에서 본딩재의 구성성분 중 glass-frit의 비율이 많을수록 전계방출 특성이 우수하게 나타나는 이유는 Table 2에서 보듯이 glass frit의 비율이 많을수록 전기 전도성이 나빠져서 전계방출 특성 평가시 각각의 CNT에 전계방출 강화 효과가 크게 작용했기 때문으로 생각된다. 이런 결과는 표면으로 돌출된 CNT의 상태와 전계방출 특성과의 관계를 연구한 Nilsson의 연구결과를 적용시켜 설명이 가능하다.⁹⁾ 즉, 몇 개의 CNT가 표면으로 돌출되어 있을 경우, 표면으로 돌출된 CNT들 사이에 전기적으로 도체와 부도체가 채워져 있는 경우 CNT의 전계강화 효과는 달라진다. 전기적 부도체가 채워져 있는 경우로 진공으로 채워진 경우와 마찬가지로 전계강화 효과가 크게 생기겠지만, 금속등의 도체로 채워진 경우 전계강화 효과는 거의 생기지 않는다. 이런 맥락에서 볼때 본 연구의 실험결과인 이론적 결과와도 잘 일치한다. 세번째로, Fig. 4(a)에서 F10A0 시편의 경우 430°C로 열처리 했을때 전계방출 특성이 현저하게 저하된 이유는 Fig. 6(a)에서 보듯이 glass-frit의 소결로 인해서 CNT들이 glass-frit의 속으로 파묻히거나 분해되어 없어졌기 때문으로 설명된다. 하지만 FOA10 시편의 경우 430°C 열처리시 전계방출 특성이 심하게 나빠지는 이유는 아직 분명하지 않다. 다만, Fig. 6(b)에서 보듯이 430°C에서 열처리한 시편에서 표면으로 돌출된 CNT의 밀도가 매우 낮다는 사실로부터 열처리한 시편은 전계방출 특성이 나빠지는 이유를 정성적으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

CNT를 에미터 재료로 사용해서 고효율 FED용 캐소드를 제작할 때 CNT paste를 구성하는 본딩재의 조성

변화와 표면처리 및 열처리 공정이 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비전도성 재료인 glass-frit와 전도성 재료인 Ag-paste를 혼합해서 CNT paste용 본딩재로 사용할 경우 비전도성 재료인 glass-frit의 비율이 높을수록 CNT캐소드의 전계방출 특성은 우수하게 나타났다.
2. 접착성 테이프를 사용한 표면처리시 모든 시편에서 더욱 우수한 전계방출 특성이 나타났다. 이유는 표면처리시 CNT막의 일부가 표면처리시 제거됨에 따라 본딩재 속에 묻혀 있던 수많은 CNT들이 표면으로 돌출되기 때문이다.
3. 표면처리한 시편을 비전도성 재료인 glass-frit의 소결온도 보다 높은 온도인 430°C에서 대기 분위기에서 열처리 하면 본딩재의 종류에 무관하게 CNT캐소드의 전계방출은 특성이 현저하게 나빠졌다. 이유는 단층벽 CNT의 경우 대기 분위기의 430°C에서 열처리하면 CNT가 상당한 부분 산화되기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 정보통신과학기술기초연구 지원사업(정보통신 연구진흥원)의 연구비로 수행한 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. K. Betsui, Technical Digest, 6th Vacuum Microelectronics Conf., 137 (1991).
2. R. Meyer, Technical Digest, Euro Display **90**, 26 (1990).
3. W. B. Choi, C. S. Lee and J. M. Kim, Appl. Phys. Lett., **75**, 3129 (1999).
4. Q.H. Wang, M. Yan and R.P.H. Chang, Appl. Phys. Lett., **78**, 1294 (2001).
5. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Lee, Diamond Relat. Mater., **9**, 1184 (2000).
6. C. S. Hwang, Y. H. Song, K. B. Kim, C. H. Chung, B. C. Kim and J. H. Lee, Technical Digest, Society for Information Display **03**, 810 (2003).
7. S. J. Chung, J. Jang, S.H. Lim, C. H. Lee and B. Y. Moon, Society for Information Display **01**, 92 (2001).
8. S. Kang, J. J. Kim, J. H. Moon and J. Jang, Society for Information Display **03**, 802 (2003).
9. L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, H. Kind and K. Kern, Appl. Phys. Lett., **76**, 2071 (2000).