

탄소나노튜브 캐소드에서 표면처리 방법이 전계방출 특성에 미치는 영향

성명석 · 오정섭 · 이지언 · 정승진 · 김태석 · 조영래*

부산대학교 재료공학부

Effects of Surface Treatment on Field Emission Properties for Carbon Nanotube Cathodes

Myeong-Seok Seong, Jeong-Seob Oh, Ji-Eon Lee, Seung-Jin Jung, Tae-Sik Kim and Young-Rae Cho†

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

(2005년 10월 21일 접수, 2005년 12월 15일 최종수정본 접수)

Abstract Carbon nanotube cathodes (CNT cathodes) were fabricated by a screen printing method using multi-walled carbon nanotubes. The effects of surface treatment on CNT cathodes were investigated for use in high efficiency field emission displays. The optimum surface treatment for a CNT cathode is dependent on a relative bonding force of CNT films on the cathode after a heat treatment. Because of the high bonding force used in the Liquid method, this method is recommended for CNT cathodes which are heat-treated at 390°C in a N₂ atmosphere. The Rolling method is applicable for CNT cathodes fabricated at 350°C in an atmosphere of air. The results of this study provide basic criteria for the selection of an appropriate surface treatment for large area CNT cathodes.

Key words surface treatment, carbon nanotube, field emission, heat treatment, gas atmosphere.

1. 서 론

전계방출표시소자(FED, field emission display)는 CRT(cathode ray tube)의 원리를 가지면서 LCD(liquid crystal display)처럼 얇은 형태의 구조가 가능하기 때문에 차세대 디스플레이로서 각광을 받고 있다. FED는 전자방출원인 에미터(emitter)에서 방출된 전자를 진공 중에서 가속시켜 형광체(phosphor)에 부딪치게 하여 자체 발광을 한다는 점에서 CRT와 동작원리가 동일하다. 하지만 FED는 CRT와는 달리 각 픽셀마다 전자방출원이 존재하기 때문에 평판 디스플레이(FPD, flat panel display)의 구조가 가능하다.^{1,2)} FED는 에미터가 있는 캐소드(cathode)와 형광체가 있는 애노드(anode), 그리고 그 사이에 스페이서(spacer)로 간격을 이격시킨 구조를 가지며, 이격된 공간은 고진공으로 유지된다. 캐소드에서 가장 중요한 에미터 재료로 종래에는 금속팁(metal tip)이 사용되어 왔지만, 금속팁은 기술적, 생산적 측면에서 FED의 대형화에 많은 어려움을 겪어왔다. 1991년 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)가 발견된 이후,³⁾ 우수한 종횡비와 화학적 안정성을 가진 CNT에 대한 연구의 활성화로 CNT를 에미터 재료로 사용한 CNT-FED의 상용화

에 대한 연구개발이 가속되어 왔다.⁴⁻⁶⁾ CNT-FED가 상용화되기 위해서는 에미터의 균일성과 신뢰성이 확보되어야 하며, 또한 저전압에서 동작 가능한 CNT캐소드의 개발이 필수적이다.⁷⁾

CNT를 에미터 재료로 사용하여 캐소드를 제작하는 방법에는 두 가지 방법이 있다. 첫째는 CVD(chemical vapor deposition) 혹은 아크방전(arc-discharge)법에 의해 기판 위에 직접 CNT를 합성 성장시키는 방법이 있고,⁸⁾ 둘째는 미리 제조된 CNT를 스크린 인쇄(screen-printing) 방법을 통해 후막 형태로 기판에 도포하여 제작하는 방법이 있다.^{9,10)} 전자는 균일한 발광특성을 얻기에 유리하지만 대면적화의 어려움이 있어서 FED의 상용화에 지체 요인으로 작용하며, 후자는 종래에 많이 사용되고 있는 비교적 간단한 공정을 사용하기 때문에 대면적 FED의 상용화에 유리하다고 알려져 있다. 하지만 스크린 인쇄 방법으로 CNT캐소드를 제작하면 균일한 발광특성을 얻기가 쉽지 않다는 문제점이 있다. 이유는 스크린 인쇄를 위해서는 우선 CNT를 미이클(vehicle), 바인더 재료(binder material) 등과 혼합시켜 페이스트(paste) 형태로 제작해야 하며, 페이스트 상태에서 CNT는 잘 분산되지 않는 문제점과 스크린 인쇄와 열처리 공정 후 캐소드에 존재하는 CNT들은 분포가 균일하면서도 많은 양이 표면으로 돌출되어야 하는데 이렇게 만들기가 어렵기 때문

†E-Mail : yescho@pusan.ac.kr

이다.

CNT로부터 전계방출을 용이하게 하기 위해서는 CNT 막을 스크린 인쇄 방법으로 도포하고 열처리한 후 표면처리(surface treatment)를 통해 CNT를 표면으로 노출시키고 수직으로 배향시켜야 한다. 표면처리의 목적은 스크린 인쇄시 케이스트 속에 묻혀 있는 CNT를 표면으로 돌출시키고, 동시에 열처리로 인해 생긴 CNT 표면을 상색고 있던 이물질(ash, residue) 등을 제거하는 것이다. 표면처리 방법으로는 비교적 간단한 공정인 Taping법¹¹⁾과 Rolling법¹²⁾이 보편적으로 이용되고 있다. Taping법은 접착성 테이프(adhesive tape)를 CNT막 위에 붙였다 다시 떼어내는 방법으로, 공정이 간단한 반면 균일하게 표면처리 하기가 어렵다는 단점이 있다. Rolling법은 롤러(soft rubber roller)를 CNT막의 표면에 분지르는 방법으로, Taping법과 마찬가지로 도포된 CNT막을 전체적으로 균일하게 표면처리 하기는 어렵다. 새롭게 제시되고 있는 액상법(liquid)^{13,14)}을 이용한 표면처리 방법은 Taping법이나 Rolling법과는 달리 점성을 갖는 액체를 CNT막 위에 코팅시켜 건조시킨 후 제거하는 원리를 사용하기 때문에 국부적인 틈새의 표면처리도 가능하여 CNT막을 균일하게 표면처리 할 수 있는 장점이 있다.

그러나 위에서 제시한 세 가지 표면처리 방법은 CNT 막과의 접착력을 이용하는 방법이기 때문에 표면처리 직전의 CNT막의 분당 상태에 따라 표면처리 효과가 다르게 나타난다. 즉, 표면처리는 스크린 인쇄에 의한 CNT 막의 도포공정과 CNT 케이스트에 존재하던 유기물들을 제거하기 위한 열처리공정 이후에 수행되기 때문에 열처리 온도에 따른 표면처리 공정의 선택과 각 공정이 CNT의 돌출에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 필수적이나 현재로서는 아직 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 스크린 인쇄에 의해 제조된 CNT 케이스트에 대하여 열처리 조건에 따른 표면처리 방법이 CNT 케이스트의 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 특히, CNT 케이스트의 열처리 온도와 분위기 가스의 변화에 따른 표면처리 방법이 CNT 케이스트의 전계방출 특성에 미치는 영향에 대해 체계적으로 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 케이스트용 에미터 재료인 CNT는 CVD 방법으로 합성되었으며, 화학적으로 정제된 다중벽 탄소나노튜브(MWNT, multi-walled carbon nanotube) 분말을 사용하였다. MWNT 분말의 순도는 95 wt%, 지름은 5 nm, 그리고 길이는 대략 15 μm 정도이다. 케이스트를 제조하기 위한 미이클로는 테피네올(α -terpineol)에 에틸셀룰로즈(ethyl cellulose)를 무게비로 5 wt% 정도 녹인 점성을 갖는 유기용액을 사용하였다.

CNT 케이스트의 제조방법은 CNT를 이소프로필알콜(IPA, iso-propyl alcohol)에 넣어 24시간 정도 초음파 처리로 분산시킨 후 핫플레이트 상에서 IPA를 증발시켜 CNT 분말을 회수하였다. CNT 케이스트를 만들기 위하여 회수된 CNT를 미이클과 무기성 바인더 재료인 프릿 유리(frit glass)에 무게비로 5:95:100의 비율로 혼합하였다. 이 혼합물에 분산제(Span-80(C₂₄H₄₄O₆))를 CNT 대비 무게비로 1:1 비율로 혼합시키고 30분 이상 균질기(homogenizer)를 이용하여 교반시킨 후 물의 간격이 2~3 μm인 3롤밀(3-roll mill)을 사용하여 5~6회 정도 통과시킴으로써 CNT를 미세 분산시켜 CNT 케이스트를 제조하였다.

제조된 CNT 케이스트는 투명전극(ITO, indium doped tin-oxide)이 코팅된 관상의 소다유리(soda-lime glass) 기판에 10 × 10 mm²의 면적을 갖도록 스크린 인쇄법으로 도포되었으며, 인쇄된 CNT막의 면적은 0.5 cm²로 측정되었다. 인쇄에 사용된 마스크는 스텐리스-250 메시에 에멀젼(emulsion) 두께가 50 μm 정도였다. 이후 박스형 로에서 대기 및 질소분위기로 각각 350°C, 390°C, 430°C까지 승온시켜 1시간 정도 열처리 하였다. 열처리 후 CNT 케이스트 상에 잔존하고 있는 이물질의 제거와 전계방출 에미터 재료인 CNT를 표면으로 돌출(protrusion)시키기 위해서 Taping법,¹¹⁾ Rolling법,¹²⁾ 액상법^{13,14)}으로 표면처리 하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 시편의 종류별 기호를 제조조건 변화와 연관시켜 나타낸 것이다. 첫 번째 영분자는 열처리시 분위기(air 혹은 nitrogen)의 조건을 표시하며, 다음의 영분자와 2자리 숫자는 열처리 온도를 표시하며, 마지막 2개의 영분자는 표면처리 방법을 나타낸다. 예를 들어 AT35TA 시편은, 대기분위기(A, air)에서 350°C(T35)의 온도에서 열처리하였으며, Taping(TA)방법으로 표면처리가 실시되었음을 의미한다. 또한 AT39TA는 대기분위기에서 390°C 열처리 후 Taping법에 의해 표면처리를 실시하였음을 의미하며, NT43LI는 질소분위기에서 430°C 열처리 후 폴리우레탄(poly urethane) 용

Table 1. Designation of CNT cathode samples and their fabrication conditions including heat treatment and surface treatment.

Designation	Conditions
AT35TA	Air / 350°C HT / Taping
AT35RO	Air / 350°C HT / Rolling
AT35LI	Air / 350°C HT / Liquid
AT39TA	Air / 390°C HT / Taping
AT43TA	Air / 430°C HT / Taping
NT43LI	N ₂ / 430°C HT / Liquid

*poly urethane solution

액을 이용한 액상법으로 표면처리 하였다는 것을 의미한다.

제작된 시편에 대한 특성분석은 전계방출 특성에 주목하였으며, 전계방출 현상을 설명하기 위하여 표면처리 후 CNT막의 표면 상태에도 주목하였다. 전계방출 특성은 2극형(diode-type) 방식으로 고진공 챔버 내에서 측정되었다. 측정시 챔버내의 진공도는 대략 10^{-6} Torr 정도였으며, 캐소드와 애노드의 거리는 300 μm 으로 유지시켰다. 애노드 전극으로는 소다유리 기판에 코팅된 ITO박막이 사용되었으며, 발광현상을 관찰하기 위하여 애노드 전극에 형광체를 코팅시켜 전계방출 특성을 조사하기도 하였다. 전계방출 전류는 Keithley사의 picoammeter(M-6487)를 사용해서 측정하였으며, 인가된 전압에 대한 전류 값은 실시간으로 컴퓨터 프로그램에 저장되며 그래프로 나타나도록 하였다. 또한 표면처리 방법에 따른 각각의 시편에서 CNT의 존재 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 및 광학현미경(OM, optical microscopy) 관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면처리 방법에 따른 전계방출 특성의 변화

스크린 인쇄법으로 제작한 CNT 캐소드의 열처리 직후 상태는 대부분의 CNT들이 인쇄용 페이스트를 구성하는 바인더 재료에 파묻혀 존재한다. 비록 CNT가 표면으로 돌출되어 존재한다 하더라도 유기성 바인더가 타고 남은 이물질에 의해서 둘러싸여져 존재한다. 이런 경

우 CNT 주변의 전계강화 효과가 크지 않기 때문에 CNT로부터 전자의 방출이 어려워진다. 이런 문제를 해결하는 방법이 표면처리이며, 표면처리 공정을 통해서 CNT를 표면으로 돌출시키고 동시에 CNT를 둘러싸고 있던 이물질을 제거할 수 있다.

Fig. 1은 대기분위기 중에서 350°C의 온도에서 열처리한 시편에 대하여 표면처리 후의 OM 및 SEM 사진이다. Fig. 1(a), (b), (c)는 각각 액상법, Taping법, Rolling법을 사용하여 표면처리한 시편의 OM 사진이고, Fig. 1(d), (e), (f)는 이러한 표면처리에 의해 제조된 시편의 SEM 사진이다. Fig. 1(a)~(c)를 비교해 보면 액상법과 Taping법으로 표면처리한 시편에서는 인쇄된 CNT막의 손상이 비교적 많은 것으로 관찰되며, 특히 액상법을 사용한 시편은 Fig. 1(a)와 (d)에서 보듯이 대부분의 CNT막이 표면처리로 인해서 제거되었음을 확인할 수 있다. 이것은 액상법에 사용된 폴리우레탄 용액의 집착력이 강하였음을 의미한다. Fig. 1(b)와 (e)는 Taping법으로 표면처리한 시편의 사진인데, 인쇄된 CNT막의 표면이 일부 제거되긴 하였지만, 인쇄된 CNT막의 형상이 대부분 유지되고 있음을 볼 수 있다. Fig. 1(c)와 (f)는 Rolling법으로 표면처리한 시편의 사진으로 CNT막의 손실이 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 본 연구의 표면처리 공정에 사용된 3가지 방법에서 CNT막과 집착성의 강도는 액상법이 가장 강하고, Taping법이 중간이며 Rolling법이 가장 약하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 시편들에 대한 전계방출 특성을 측정한 전계방출전류의 관계를 보여주는 그래프이며, 내부

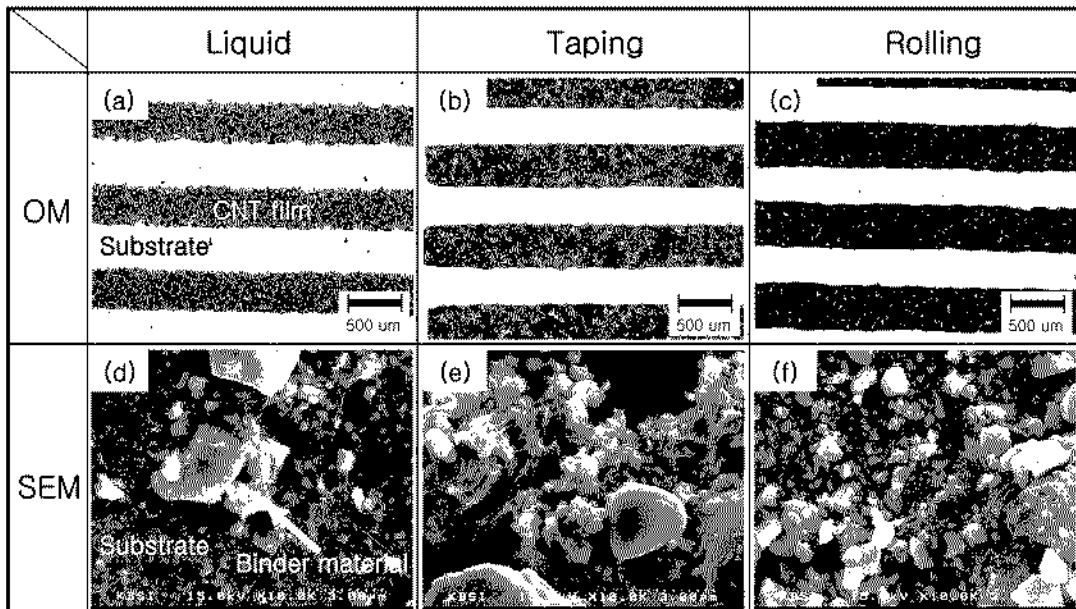


Fig. 1. OM and SEM images of samples, heat treated at 350°C in an atmosphere of air, using different surface treatments: (a),(d) Liquid method, (b),(e)Taping method, (c),(f) Rolling method.

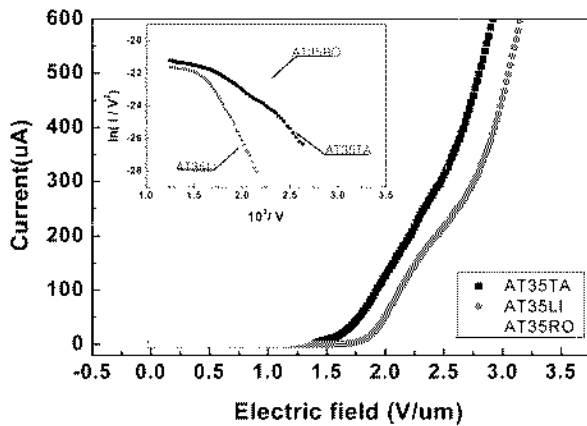


Fig. 2. Field emission characteristic of the CNT cathodes shown in Fig. 1. Inset is Fowler-Nordheim plot for CNT-cathodes. Details of samples for fabrication process are described in Table 1.

의 그래프는 Fowler-Nordheim plot이다. 액상법으로 표면처리한 AT35LI 시편은 전계가 2.5 V/um일 때 방출전류가 220 uA로 작게 나타났고, Taping법으로 표면처리한 AT35TA 시편에서는 같은 전계에서 방출전류가 340 uA로 크게 나타났다. Rolling법으로 표면처리한 AT35RO 시편에서는 방출전류가 500 uA로 더욱 크게 나타났다. 전자가 방출되기 시작하는 동작(tum-on) 전계를 0.1 uA/cm²의 전류밀도가 나타날 때의 전계로 정의할 경우, Rolling법으로 표면처리한 시편은 동작전계가 1.2 V/um로 가장 낮았다. Kim 등의 연구결과에 의하면 Rolling법에서 표면처리 효과가 우수하게 나타나는 이유는 사용된 롤러가 부드럽고 평탄한 코팅으로 되어 있기 때문에 탄성력이 강하여 최소한의 CNT막을 제거하면서 효과적으로 CNT를 감싸고 있던 이물질 제거할 수 있기 때문으로 설명하였다.¹²⁾ 반면에, 액상법이나 Taping법은 CNT를 감싸고 있던 이물질의 제거뿐만 아니라 ITO전극 상에 인쇄되어 있던 CNT막의 많은 부분을 제거하기 때문에 Rolling법에 의해 제조된 시편보다 캐소드에 남아 있는 CNT의 양이 적어서 전계방출 특성이 떨어진 것이라고 사료된다.

AT35TA시편의 경우, Fig. 1(b)와 (e)에서 보듯이 동일한 전계에서 방출전류 값이 AT35RO에 비해 낮았던 이유는 다음의 두 가지로 설명이 된다. 첫 번째는 Fig. 1에서 보듯이 CNT막의 표면처리시 CNT막이 더 많이 떨어져 나가서 전계방출에 필요한 CNT의 유효 갯수가 줄어들었기 때문이며, 두 번째는 전계방출에 필요한 CNT의 양은 어느 정도 되지만 Taping법의 원리상 전체적인 표면처리가 균일하지 못했기 때문으로 생각된다. 전계방출에 대한 유효 CNT의 양 혹은 갯수는 Fig. 2의 Fowler-Nordheim plot에서 추측이 가능하며, y축 절편의 값이 클수록 유효 CNT의 숫자는 많다고 볼 수 있다. 본 연

구의 경우, Rolling법이 가장 높고, 두 번째가 Taping법이며, 액상법은 가장 낮은 값을 보인다. Taping법의 원리를 고찰해 보면 균일한 표면처리가 어려운 몇 가지 문제점을 갖고 있다. 불균일한 입자를 포함하는 CNT막의 표면에 Taping법을 적용 시키면, CNT막에 존재하던 큰 입자들은 바로 인접한 표면에 테이프가 부착되는 것을 방해하기 때문에 표면처리가 되지 못하게 한다. 즉, Taping법으로 표면처리한 시편에서는 표면처리로 인해서 CNT막이 과도하게 많이 제거 될 뿐만 아니라, 국부적인 표면처리 효과로 인하여 전계방출이 표면처리된 부분에서만 우선적으로 일어나 Rolling법으로 표면처리한 시편에 비하여 방출전류가 작을 것으로 판단된다.

상기의 결과를 종합하면 대기분위기의 350°C에서 열처리한 시편의 경우는 Rolling법으로 표면처리한 AT35RO 시편의 전계방출 특성이 가장 우수하게 나타났는데, 이유는 Fig. 1에서 보듯이 Rolling법은 에미터 재료인 CNT막의 손실을 최소화하면서 CNT들을 균일하게 표면으로 돌출시키는 역할을 잘 수행하였기 때문이다. 반면, 액상법과 Taping법으로 표면처리한 시편이 Rolling법으로 표면처리한 시편에 비해 전계방출 특성이 떨어진 이유는 대기분위기의 350°C에서 열처리한 경우 CNT들을 캐소드인 ITO에 기계적으로 본딩시키기 위한 목적으로 첨가된 프릿유리의 불완전한 소결로 인해 본딩강도가 낮았기 때문이다. 즉, 액상법과 Taping법으로 표면처리시 CNT막이 너무 많이 제거되어 에미터의 역할을 하는 CNT의 숫자가 모자라고, 또한 상기 조건에서는 균일한 표면처리를 할 수 없었기 때문에 전계방출 전류가 낮았다고 사료된다.

3.2 분위기 개스와 열처리 온도변화가 표면처리 방법에 미치는 영향

CNT막의 균일한 표면처리를 위해서는 액상법을 사용하는 것이 가장 바람직하다고 생각된다. 이유는 집착성 테이프나 탄성체 롤러에 비해서 졸(Sol) 상태의 액체는 인쇄된 CNT막과 더욱 균일하고 완전하게 접촉이 가능하기 때문이다. 앞 절의 연구결과에서 액상법으로 표면처리한 시편에서 전계방출 특성이 좋지 못했던 이유는 표면처리시 CNT막이 너무 많이 제거되었기 때문이었다. 그렇다면 열처리 조건을 변화시켜 CNT막의 소결 정도를 조절해서 CNT막의 본딩력을 증가시킨다면 액상법에 적합한 표면처리 조건이 도출될 수 있을 것으로 추정된다. 따라서 본 연구에서는 우선 분위기 개스와 열처리 온도를 변수로 해서 Taping법으로 표면처리한 후 전계방출 특성을 측정하였다.

Fig. 3은 질소분위기와 대기분위기에서 각각 350°C, 390°C, 430°C에서 열처리한 후 Taping법으로 표면처리한 시편의 SEM 사진이다. Taping법으로 표면처리를 한

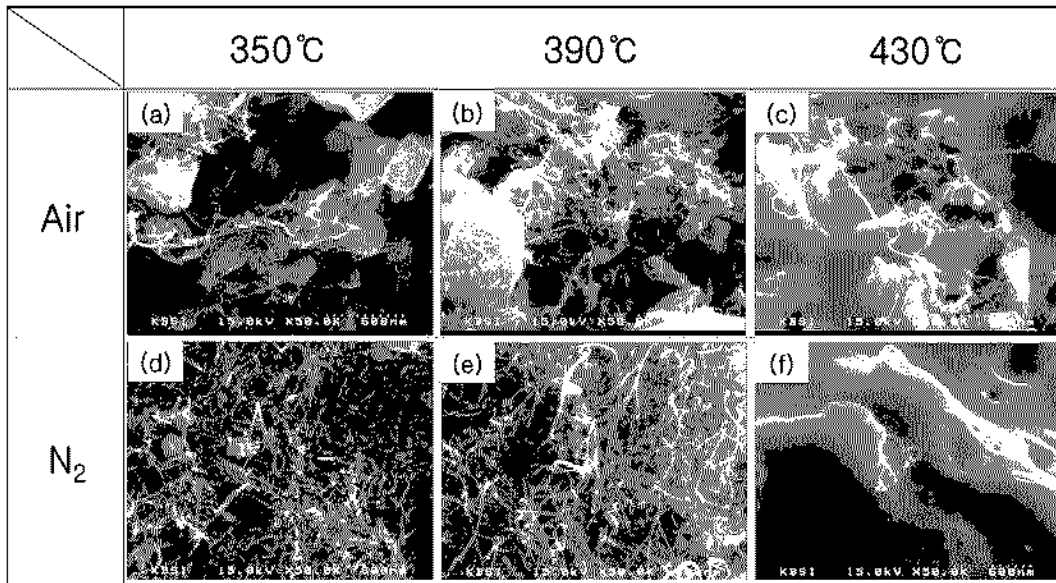


Fig. 3. SEM images of CNT cathodes with different heat treatments: (a) 350°C in air, (b) 390°C in air, (c) 430°C in air, (d) 350°C in N₂, (e) 390°C in N₂, (f) 430°C in N₂.

이유는 종래에 가장 많이 사용되던 방법이고, 본 연구에서 수행한 방법 중 본딩력이 중간 정도였기 때문이다. Fig. 3(a)~(c)는 대기분위기에서 각각 350°C, 390°C, 430°C에서 열처리한 후 Taping법으로 표면처리를 한 시편의 SEM 사진이고, Fig. 3(d)~(f)는 질소분위기에서 열처리한 시편의 SEM 사진이다. 350°C와 390°C에서 열처리한 시편의 경우, 많은 양의 CNT들이 CNT막의 표면으로 돌출해 있는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 430°C에서 열처리한 시편의 경우 Fig. 3(c)와 (f)에서 보듯이 프릿유리의 소결(sintering)이 대부분 일어났으며, 표면으로 돌출된 CNT도 거의 관찰되지 않는다. 이유는 프릿유리의 소결이 일어난 시편의 경우 표면처리를 통해서 프릿유리 속에 파묻혀 있던 CNT들은 표면으로 돌출시키기 어려우며, 프릿유리의 표면에 돌출되어 있던 소량의 CNT를 마져 표면처리시 떨어져 제거되었기 때문으로 해석된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 시편들에 대한 전계방출 특성을 측정한 그래프이다. 상기 Fig. 3의(c)와 (f)에서 짐작할 수 있듯이 430°C에서 열처리한 시편의 경우는 분위기 개스의 종류에 상관없이 3 V/μm 이상의 높은 전계에서도 방출전류가 50 uA 이하로 낮다. 350°C와 390°C에서 열처리한 시편들은 430°C에서 열처리한 시편에 비하여 전계방출 특성이 훨씬 좋았으며, 350°C에서 열처리한 시편의 방출전류가 가장 높게 나타났다. 350°C에서 열처리시 분위기 개스로 질소를 사용한 NT35TA 시편과 대기중에서 열처리한 AT35TA 시편의 전계방출 특성을 비교해 보면, 전계가 2.5 V/μm일 때 방출전류가 각각 400 uA와 300 uA로 나타났다. 390°C에서 열처리한 시편의

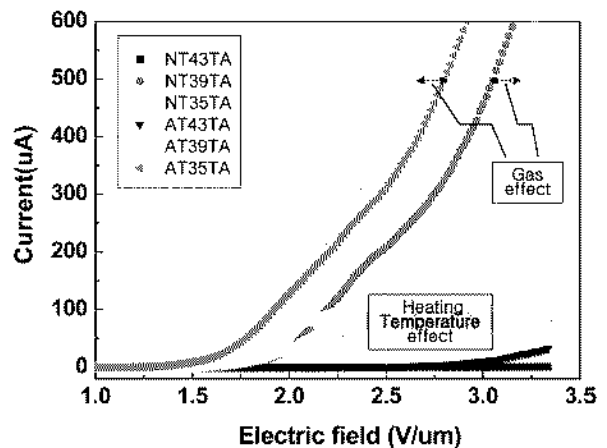


Fig. 4. Field emission characteristic of the CNT cathodes shown in Fig. 3. Details of the fabrication process for the samples are described in Table 1.

경우도 분위기 개스로 질소를 사용한 시편이 대기중에서 열처리한 시편에 비해서 높은 방출 전류를 나타낸다. Shin 등은 은분말(Ag powder)과 프릿분말(frit powder)을 바인더로 사용하였을 때 CNT 캐소드의 전계방출 특성의 변화를 개스분위기에 따른 CNT의 열화 현상으로 설명하였다.¹⁹⁾ 이것으로 볼 때, 본 연구의 경우도 대기중에서 열처리한 시편에서 전계방출 특성이 좋지 않은 이유는 CNT막의 산화현상과 관계가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 질소분위기의 390°C에서 열처리한 시편에 대하여 서로 다른 3가지 방법으로 표면처리한 시편의 전계방출 특성을 나타내고 있다. 표면처리의 효과를 보기

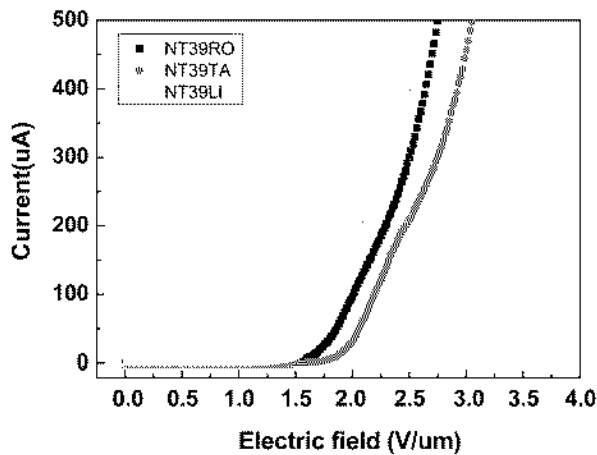


Fig. 5. Field emission characteristic of CNT cathodes, heat treated at 390°C in a N₂ atmosphere, with different surface treatments.

위한 본 연구에서 질소분위기의 390°C에서 열처리한 시편을 선택한 이유는 앞서 언급했던 바와 같이 바인더 재료의 소결을 좀 더 진행시켜 CNT막의 접착력을 강화시킴으로써 액상법으로 최적의 표면처리 조건을 찾기 위함이다. Fig. 5에서 보듯이 질소분위기의 390°C에서 열처리하고 액상법으로 표면처리한 NT39LI 시편의 경우 2.5 V/um의 전계에서 방출전류는 400 uA로 측정되었다. 동일한 방법으로 열처리한 시편에 대하여 Rolling법과 Taping법으로 표면처리한 NT39RO와 NT35TA 시편들은 약간 낮은 방출 전류를 나타내고 있다. 이 결과는 CNT 케소드의 제작에 있어서 최적의 표면처리 방법은 CNT 막의 열처리 조건에 따라 달라질 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 Fig. 5의 NT39RO 시편과 NT39LI 시편의 전계방출 특성 평가 후의 SEM 사진이다. Rolling법으로 표면처리를 실시한 Fig. 6(a)의 사진에서는 직경이 70~80 um 정도의 크기를 갖는 프릿유리 입자(particle)들이 다수 존재하고 있음을 볼 수 있다. 반면, 액상법으로 표면처리한 시편인 Fig. 6(b)의 경우 폴리우레탄의 강한 접착력에 의해서 Fig. 6(a)에서 보였던 구형의 프릿유리 입자들이 제거되었기 때문에 빈자극(void)들이 관찰된다. 표면처리시 프릿유리 입자들이 제거되는 이유는 Rolling법과 액상법의 원리가 다르기 때문이며, Rolling 법의 경우 롤러의 본딩력이 약하기 때문에 돌출되어 있는 큰 입자는 제거하지 못하고 미세한 이물질만 제거할 수 있기 때문이다. 그러나 액상법은 본딩력이 강하기 때문에 돌출되어 있는 구형의 큰 입자들의 제거뿐만 아니라, 입자들 틈새에 까지 액체가 침투할 수 있기 때문에 Rolling 법에 의해 제거하지 못했던 미세한 이물질들도 효과적으로 제거할 수 있어서 우수한 전계방출 특성을 나타낸다고 사료된다. 다시 말해 큰 구형의 프릿유리 입자가 액상법에 의해 효과적으로 제거되었고, 따라서 제거된 입자 밑에 파묻혀 있던 CNT들을 효과적으로 돌출시킬 수 있었기 때문에 우수한 전계방출 특성을 나타낸다고 볼 수 있다.

본 연구를 종합하면, 실험의 변수로는 CNT막의 열처리 조건과 표면처리 방법을 선택하였으며, 특성은 제작한 CNT케소드의 방출전류를 측정함으로써 평가하였다. Fig. 2에서 보듯이 350°C에서 열처리한 시편의 경우, Rolling법으로 표면처리 하였을 때 전계방출 특성이 가장 우수하게 나타났다. 그 이유는 350°C에서 열처리한 시편의 경우 CNT막의 소결이 덜 진행되어 CNT막의 본딩력이 약했기 때문에 접착력이 약한 Rolling법으로 표

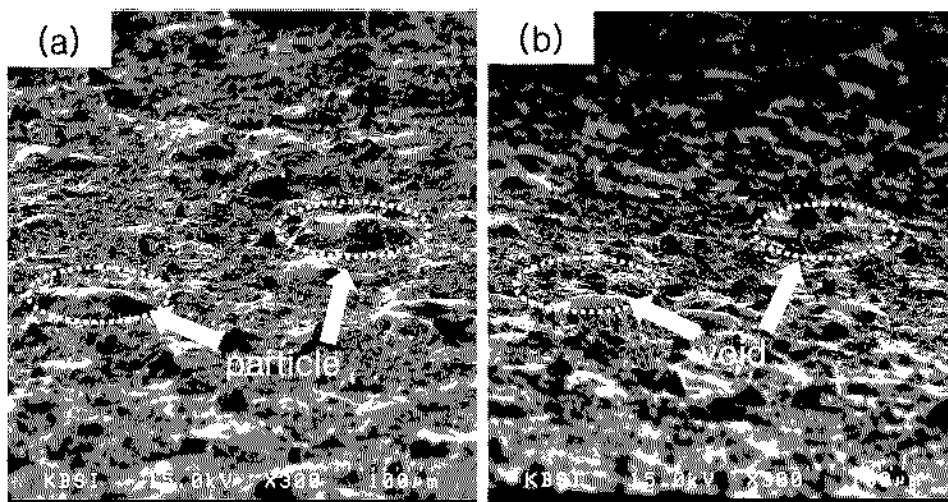


Fig. 6. SEM images of CNT cathodes, heat treated at 390°C in a N₂ atmosphere, with different surface treatments: (a) Rolling method, (b) Liquid method.

면처리 할 경우 CNT막의 손실을 줄이면서 CNT의 표면을 상시키고 있던 이물질들을 효과적으로 제거할 수 있었기 때문이다. Taping법은 현재까지 가장 많이 사용되는 표면처리 방법으로 열처리한 CNT막의 표면에 접착성 테이프를 붙였다가 떼어내는 방법으로, 접착력의 정도는 본 연구의 경우 중간 정도로 나타났다. 액상법은 전성을 갖는 폴리우레탄 용액을 열처리한 CNT막의 표면에 일정 두께로 코팅한 다음 건조시킨 후 폴리우레탄 막을 떼어냄으로써 표면처리 하는 방법인데, 접착력이 강하였기 때문에 350°C에서 열처리한 시편에서는 부적합하였으나 390°C에서 열처리한 시편의 경우 가장 우수한 전계방출 특성을 보였다. 본 연구의 결과는 CNT케소닉의 제작시 표면처리 방법의 선택 기준을 제공하며, 열처리 조건을 변화시킴으로써 향후 액상법을 표면처리 방법으로 꼭 넓게 사용할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

스크린 인쇄법으로 전계방출 소자용 CNT케소닉을 제작할 때 열처리 조건과 표면처리 방법이 전계방출 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CNT케소닉의 전계방출 특성을 향상시키기 위한 표면처리 방법 중 본 연구에서는 액상법, Taping법 및 Rolling법의 순서로 접착력이 강하게 나타났다. CNT막에 대한 서로 다른 접착강도는 표면처리시 스크린 인쇄된 CNT막이 제거되는 양과 관계있기 때문에 최적의 표면처리 방법은 열처리에 의한 CNT막의 소결정도와 분당력과 관계가 있다. 따라서 CNT막의 소결 정도에 따라 최적의 표면처리 방법은 달라질 수 있다.

2. 대기분위기의 350°C에서 열처리한 시편의 경우 Rolling법으로 표면처리를 하였을 때 전계방출 특성이 가장 우수하게 나타났다. 이유는 350°C에서 열처리를 한 경우 CNT 케소닉을 구성하는 바인더 재료인 프리유리의 소결이 덜 일어나서 CNT막의 분당력이 약했기 때문에 접착력이 약한 Rolling법을 사용함으로써 CNT막의 손실을 줄이면서 동시에 CNT를 상시키고 있던 이물질들을 효과적으로 제거할 수 있었기 때문이다.

3. 진소분위기의 390°C에서 열처리한 시편의 경우 액

상법으로 표면처리한 시편에서 전계방출 특성이 가장 우수하게 나타났다. 이유는 액상법은 접착력이 강하기 때문에 390°C의 온도에서 소결시켜서 분당력을 어느 정도 강하게 해야만 표면처리시 CNT막의 탈착을 줄이면서 CNT를 표면으로 돌출시키는 데 유리하게 작용하기 때문이다.

4. 프리유리를 바인더 재료로 사용한 CNT케소닉의 제작시 열처리 온도가 430°C로 높았을 경우는 분위기 개소의 종류와 무관하게 전계방출 특성이 좋지 못했다. 이유는 430°C의 열처리시 프리유리의 완전소결로 인하여 어떠한 표면처리 방법으로도 CNT들을 표면으로 돌출시킬 수 없었기 때문이다.

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. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
4. J. L. Kwo, Meiso Yokoyama, W. C. Wang, F. Y. Chuang and I. N. Lin, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1270 (2000).
5. J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli and Walt A. de Heer, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 918 (1998).
6. L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller and L. Schlapbach, *Phys. Lett.*, **76**, 2071 (2000).
7. R. Meyer, *Technical Digest, Euro Display*, **90**, 26 (1990).
8. S. J. Chung, J. Jang, S. H. Lim, C. H. Lee and B. Y. Moon, *SID'01 Digest*, 92 (2001).
9. J. Li, W. Lei and X. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 96 (2003).
10. Y. S. Shi, C. C. Zhu, W. Qikun and L. Xin, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1449 (2003).
11. T. J. Vink, M. Gillies, J. C. Kriege, and H. W. J. J. van de Laar, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3552 (2003).
12. Y. C. Kim, K. H. Sohn, Y. M. Cho, and E. H. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5350 (2004).
13. N. S. Kang, G. J. Kwon, K. H. Shon, K. S. Jeon, E. J. Shin, S. E. Lee, and Y. H. Choi, *FEW'05*, 217 (2005).
14. C. C. Lee, B. N. Lin, M. C. Hsiao, Y. Y. Chang, W. Y. Lin and L. Y. Jiang, *SID'05 Digest*, 1716 (2005).
15. H. Y. Shin, M. S. Seong, T. S. Kim, J. S. Oh, S. J. Jung, J. E. Lee and Y. R. Cho, *Kor. J. of Mater. Res.*, **15**, 711 (2005).