

감광성 탄소나노튜브 페이스트의 조성과 열처리가 전계방출 특성에 미치는 영향

오정섭^{***} · 김대준^{**} · 정진우^{**} · 송운호^{**} · 조영래^{**}

*부산대학교 재료공학부

**한국전자통신연구원 IT융합·부품연구소

Effect of Photosensitive Carbon Nanotube Paste on Field Emission Properties

Jeong-Seob Oh^{***}, Dae-Jun Kim^{**}, Jin-Woo Jeong^{**}, Yoon-Ho Song^{**} and Young-Rae Cho^{**†}

^{*}Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735

^{**}IT Convergence & Components Laboratory, Electronic and Telecommunications Research Institute

(2006년 7월 24일 접수, 2006년 8월 24일 최종수정본 접수)

Abstract Photosensitive carbon nanotube (CNT) pastes are explored to develop a CNT field emitter for field emission display (FED) application. We formulated a photosensitive paste including multi-walled CNTs (MWNTs) for screen printing. The photosensitive CNT paste was synthesized by mixing of MWNTs, inorganic fillers (nano metal), organic vehicle, monomers and photo initiator. The CNT paste films were patterned by using backside exposure technique. The CNTs were strongly fixed on a cathode by formation of carbon residue during firing process. For the CNT emitters, current-voltage(I-V) characteristics and images of field emission were evaluated. The emission properties of CNT emitters are dependent on the paste composition. A turn-on electric field for the CNT field emitters is measured to be $1\text{ V}/\mu\text{m}$. Additionally, the effect of heat treatment parameter on field emission properties was discussed. The newly formulated photosensitive CNT paste can be potentially applicable to highly reliable CNT field emitters.

Key words photosensitive paste, carbon nanotube, field emission, CNT emitter, backside exposure.

1. 서 론

전계방출 디스플레이(FED, field emission display)는 금속 또는 반도체로 만들어진 구멍이 구조를 갖는 전계 에미터(field emitter)에 전기장을 인가하여 진공 속으로 방출되는 전자를 형광체에 충돌시켜 화상을 표시하는 디스플레이 소자이다. FED는 각 픽셀마다 전계 에미터를 가지기 때문에¹⁾ CRT(cathode ray tube)처럼 전자를 편향시킬 필요가 없어 두께가 얇고, 빠른 응답속도를 갖는 우수한 디스플레이 소자로 평가되고 있다. 전계 에미터를 FED에 응용하기 위해서는 가격, 방출전류, 구동전압, 신뢰도, 대면적화, 균일도 등의 변수가 종합적으로 고려되어야 한다.

탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)의 발견²⁾ 이후 종횡비(aspect ratio)가 크고 물리·화학적 특성이 우수한 CNT의 뛰어난 에미션(emission) 특성³⁻⁶⁾ 때문에 탄소나노튜브를 전계 에미터 재료로 사용한 CNT-FED에 대한

연구가 활발히 진행되고 있다. CNT 에미터를 저가적으로 대면적화 하기 위해서는 스크린 인쇄법(screen printing method)⁷⁾이 적용되어야 하며, 이를 위해서는 CNT를 함유한 페이스트(paste)가 우선적으로 만들어져야 한다. 하지만, 페이스트의 원천적인 유체 한계 때문에 스크린 인쇄법으로 정교하고 미세한 패턴을 형성하는 데는 어려움이 존재한다. 이런 이유로 스크린 인쇄법으로 형성될 수 있는 패턴 크기 및 선폭은 약 $100\ \mu\text{m}$ 정도이다.

최근의 연구에 의하면, 후면 노광(backside exposure)과 같은 포토리소그래피 기술을 이용하면 더욱 미세한 패턴을 형성시킬 수 있을 뿐 아니라 좀 더 균일한 두께를 갖는 CNT막을 형성할 수 있다고 한다.⁸⁾ 미세 패턴이 가능한 CNT 에미터의 효과적인 제작을 위해서는 CNT 페이스트의 조성과 표면 형상을 조절해야 한다. 균일하고 높은 전계 방출 전류를 얻기 위해서 CNT 막의 두께가 일정해야 하며, 표면으로부터 돌출된 CNT들의 갭 수 조절과 CNT들의 수직배향 기술의 개발이 중요하다.

스크린 인쇄법을 통한 패턴의 형성을 위해서는 인쇄에 적합한 CNT 페이스트의 제작이 필요하며, 이를 위해서

[†]E-Mail : yescho@pusan.ac.kr

는 유기 바인더(organic binder, 이하 바인더)가 사용된다. 바인더가 가져야 되는 필수 조건은 유기 용매에서 높은 용해도와 상온에서 적당한 점성을 가져야 하며 낮은 온도에서 분해되어야 한다. 또한, 바인더를 완벽하게 제거하기 위해서는 알맞은 소성 온도의 설정이 중요하다. 페이스트의 또 다른 성분인 무기 충전제(inorganic filler)는 소성 후 CNT를 고정시키고 전계방출 특성에 중요한 역할을 담당한다. 그러므로 CNT 에미터의 전계방출 균일도 및 신뢰성을 향상시키기 위해서는 바인더 및 무기 충전제의 선택과 함량 조절이 동시에 이루어져야 하며 소성 온도 설정이 병행되어야 한다.

본 연구에서는 나노 금속(nano metal)의 무기 충전제(filler)를 사용하여 미세한 패턴 형성이 가능한 감광성(photosensitive) 페이스트를 우선 제조하였다. 제조된 CNT 페이스트를 사용해서 CNT 캐소드를 제작할 때, 페이스트의 조성과 열처리 조건이 CNT 캐소드의 전계방출 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한, CNT 캐소드의 전계방출에 대한 가속실험을 통하여 제조된 CNT 에미터의 안정성 및 신뢰성에 대한 연구도 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 캐소드용 에미터 재료인 CNT는 CVD 방법으로 합성되었으며, 화학적으로 정제된 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분말을 사용하였다. MWNT 분말의 순도는 95 wt%, 지름은 4~6 nm, 길이는 10~20 μm 정도였다. CNT를 20,000 rpm 이상의 속도를 가지는 고속 혼합기를 이용하여 IPA(Isopropyl alcohol)에 분산시켰다. 바인더는 테피네올(α -Terpineol)과 아크릴레이트(Acrylate) 계열의 재료를 혼합하여 제조하였다. 또한, 감광성 CNT 페이스트의 구현을 위하여 CNT와 바인더, 무기 충전제를 혼합 후 광중합(photo polymerization)을 위해서 광개시제(photo initiator), 광중합성 단량체(monomer)를 추가하였다. 혼합이 끝난 조성은 3롤 밀(3-Roll mill)을 이용해서 CNT 페이스트가 제조되었다. 제조된 CNT 페이스트의 대표적인 조성은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

각각의 제조된 CNT 페이스트는 투명전극(ITO, indium tin oxide)이 코팅된 58×37 mm인 소다라임 유리(soda-lime glass) 기판에 크기가 300×250 μm 인 도트(dot)형 미세 패턴으로 스크린 인쇄하였으며, 인쇄된 CNT 패턴의 면적은 약 1 cm^2 로 계산되었다. 또한, 인쇄된 CNT 패턴을 ITO전극에 균일한 두께로 고착시키기 위하여 패턴된 CNT막을 건조시킨 후 각각의 페이스트 조성에 적합한 노광 조건으로 후면 노광을 실시하였다. 이어서 현상 공정을 통하여 노광된 깊이보다 두꺼운 부분의 CNT막을 제거 함으로서 균일한 두께의 CNT막을 제조하였다.

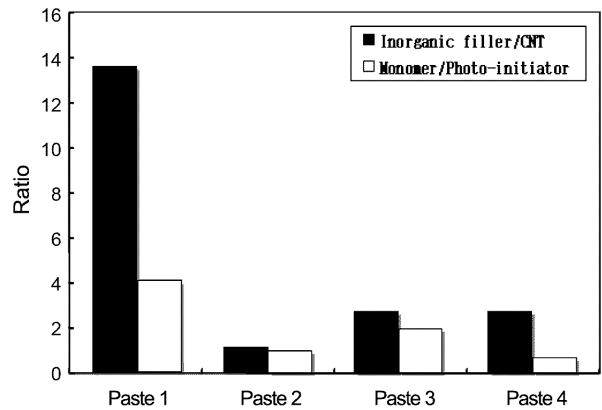


Fig. 1. CNT paste with various compositional ratios.

이어서 시편의 건조 후 전기로(furnace)를 이용하여 300°C 대기분위기에서 1차 소성을 하였다. 에미터 재료인 CNT를 표면으로 수직 돌출(protrusion) 시키기 위해 기계적인 방법을 이용하여 표면처리도 하였다. 표면처리 후 바인더를 탄소화시키기 위하여 진공분위기 ($\sim 10^{-5}$ Torr)에서 2차 소성을 하였다.

전계방출 특성의 측정은 고진공 챔버 내에서 2극형 모드(diode-type)로 수행하였다. 캐소드(cathode)와 아노드(anode)의 일정한 간격 유지를 위해 300 μm 의 비전도성 스페이스(spacer)를 사용하였다. 측정 시 챔버내의 진공도는 대략 5×10^{-5} Torr 정도였다. 전압소스(voltage source)와 전류계를 CNT 캐소드와 아노드로 이루어진 소자에 직렬로 연결하여 회로를 구성하였으며, 고전압에서의 순간적인 아크(arc) 발생으로 인한 소자 및 계측장비의 보호를 위하여 200 k Ω 의 저항을 회로에 직렬로 연결하였다. 전계방출 측정이 끝난 시편에 대하여 주사전자현미경(FE-SEM, field emission-scanning electron microscope)을 사용해서 CNT 에미터의 형상과 분포 등을 관찰하였으며 열중량분석(TGA, thermo-gravimetric analyzer)을 이용하여 바인더 성분 등의 온도에 따른 질량 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNT 페이스트의 최적화와 전계방출 특성

Fig. 2는 페이스트 1부터 4까지의 전계-전류밀도 특성 곡선 및 Fowler-Nordheim(F-N) plot을 보여주고 있다. 최적화된 조성을 가지는 페이스트 4의 경우 Fig. 2(a)에서 보듯이, 1 V/ μm 의 전계(electric field)에서 방출 전류밀도가 대략 0.8 mA/ cm^2 로 나타났다. Fig. 2(b)의 F-N plot에서 페이스트 4의 기울기는 선형적인 것으로 나타나는데, 이것은 전계방출에 의한 현상임을 의미한다. 또한, 동일한 전계에서 페이스트 4의 방출전류가 가장 크

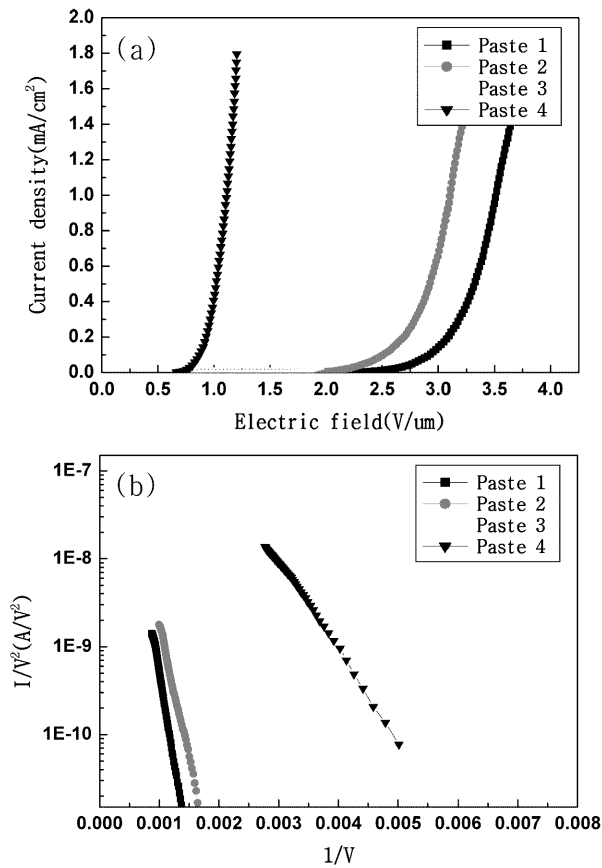


Fig. 2. (a) Field emission characteristics of CNT cathodes from paste 1 to optimized paste 4, (b) corresponding Fowler-Nordheim plots.

게 나타나는데, 이는 페이스트 4의 화학적 조성 and 물리적 표면 형상이 최적화되어 이를 통해 에미터의 전기적 특성의 향상이 이루어졌음을 뜻한다.¹⁰⁾

Fig. 3은 제조된 4가지의 페이스트를 사용한 CNT 에미터의 발광 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)~3(c)에서는 불균일한 전계방출에 의한 이미지가 관찰되는데 비하여, 페이스트 4에 해당하는 Fig. 3(d)에서는 CNT가 패턴 된 면적 전체에서 균일하게 발광되었다. 전계방출 이미지에서 밝기가 불균일하게 나타나는 이유¹¹⁾는 표면으로부터 돌출된 CNT의 높이가 다르고 CNT의 분포가 균일하지 않아서, 전계방출에 기여하는 CNT 에미터의 밀도가 각각 다르기 때문이다.

Table 1은 F-N plot으로부터 계산된 값을 정리하여 나타낸 실험결과이다. 전계증배계수(β , field enhancement factor)는 전계방출에서 에미터의 유효 일함수(work function)를 알 수 있는 지표이다. 페이스트 4를 사용한 시편에서 β 값은 22,874로 다른 3가지의 페이스트를 사

Table 1. Field emission parameters of the slope m , the field enhancement factor β , intercept b and the effective emission area A are derived from the F-N plot.

Sample	m	β	b	$A[\text{cm}^2]$
Paste 1	-4008.7	5715	-5.339	4.83×10^{-9}
Paste 2	-3220.3	7114	-5.536	2.56×10^{-9}
Paste 3	-3018.5	7589	-5.145	3.33×10^{-9}
Paste 4	-1001.5	22874	-5.085	3.89×10^{-9}

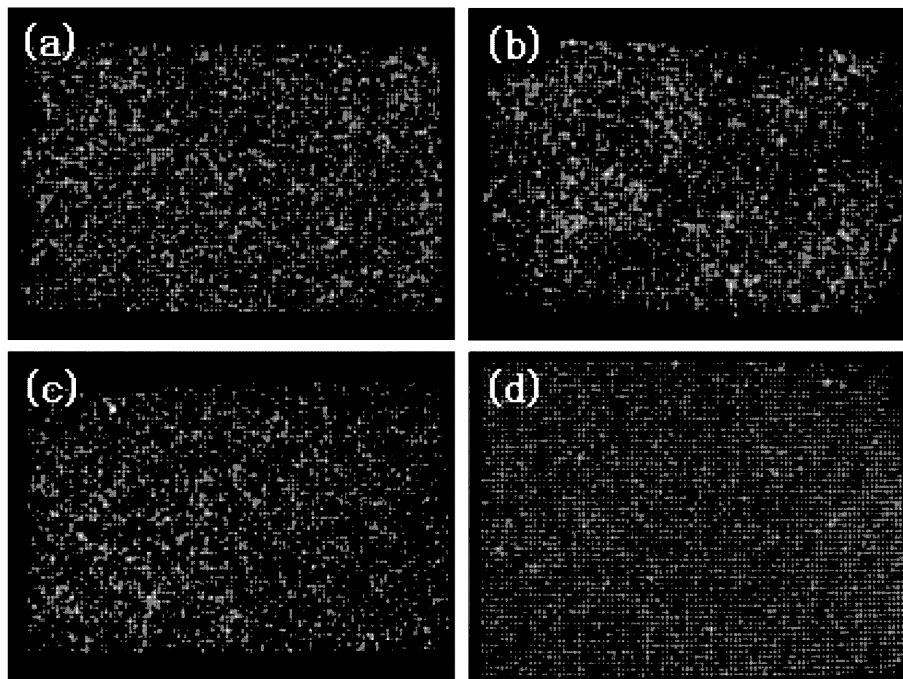


Fig. 3. Field emission images by (a) paste 1, (b) paste 2, (c) paste 3 and (d) optimized paste 4.

용한 시편에서 보다 가장 높게 나타났다.

$$\beta = Bd\phi^{3/2}/S \quad (1)$$

여기서 β 는 전계증배계수, B는 $-6.83 \times 10^9 [\text{VeV}^{3/2}/\text{m}]$, d는 anode와 cathode 사이의 거리, ϕ 는 CNT의 work function($\approx 5 \text{ eV}$)를 나타낸다.¹²⁾

식 (1)을 참고하여 Table 1에서 보듯이 페이스트 4는 F-N 기울기가 다른 페이스트보다 작기 때문에 큰 β 값을 갖는다. 이것은 동일한 외부 전압을 인가할 경우 페이스트 4를 사용한 시편에서 가장 큰 전계방출 전류가 관찰됨을 의미한다. 실험결과에 의하면, 페이스트 4를 사용한 시편의 경우 동일한 전압에서 방출전류가 가장 높았으며, 전계방출 또한 안정적으로 나타났다.

CNT의 일함수가 5 eV로 동일하다는 가정하에 F-N 식을 이용하면 유효 방출면적(effective emission area)을 계산할 수 있으며, F-N 식¹³⁾ 및 유효 방출면적¹⁴⁾은 다음과 같이 나타낸다.

$$I = aV^2 \exp(-b/V) \quad (2)$$

여기서

$$a = (1.56 \times 10^{-6} \beta^2 A / 1.1 \phi) \exp(10.4 / \phi^{1/2})$$

$$b = 6.44 \times 10^7 \phi^{3/2} / \beta$$

이때, A는 전계방출 면적, ϕ 는 CNT의 일함수, β 는 전계증배계수이다. 이 식에서 우세한 항은 지수항으로서 전계가 증가하고 일함수가 감소하면 전류(I)는 매우 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다.

$$A = 1.67356 \times 10^{-14} (\text{m}^2 / \phi^2) \exp\{b - (10.441 / \sqrt{\phi})\} [\text{m}^2] \quad (3)$$

여기서 m과 b는 F-N plot의 기울기 및 y축 절편을 의미한다. 본 연구에서는 Table 1에서 보듯이 페이스트 1에서 가장 큰 유효 방출면적이 계산되었다. 페이스트 1에서 가장 큰 유효방출 면적이 나타난 이유는 유효 방출면적은 F-N plot 기울기의 제곱에 비례하기 때문이다. 가장 적합한 CNT 에미터는 낮은 인가전압에서 균일하고 밝은 이미지를 내는 것이다. 이런 이유로 전계 증배계수 및 유효 방출면적, 발광영역의 균일도 등의 종합적인 면을 고려했을 때 페이스트 4가 최적화된 페이스트 조성으로 판단하였다.

Fig. 4는 각각의 페이스트 조성에 대한 CNT 막의 SEM 사진을 보여주고 있다. Fig. 4(d)에서 CNT가 수직적인 방향으로 존재하는 것이 많이 관찰되며 Fig. 4(a)~4(c)까지는 바인더 등이 CNT 표면 주위에 많이 묻어 있는 것을 발견할 수 있다. CNT 표면에 바인더 등의 불순물이 묻어 있으면 일함수(work function)의 증가를 야기하기 때문에, 결국은 문턱전계(turn-on field)가 상

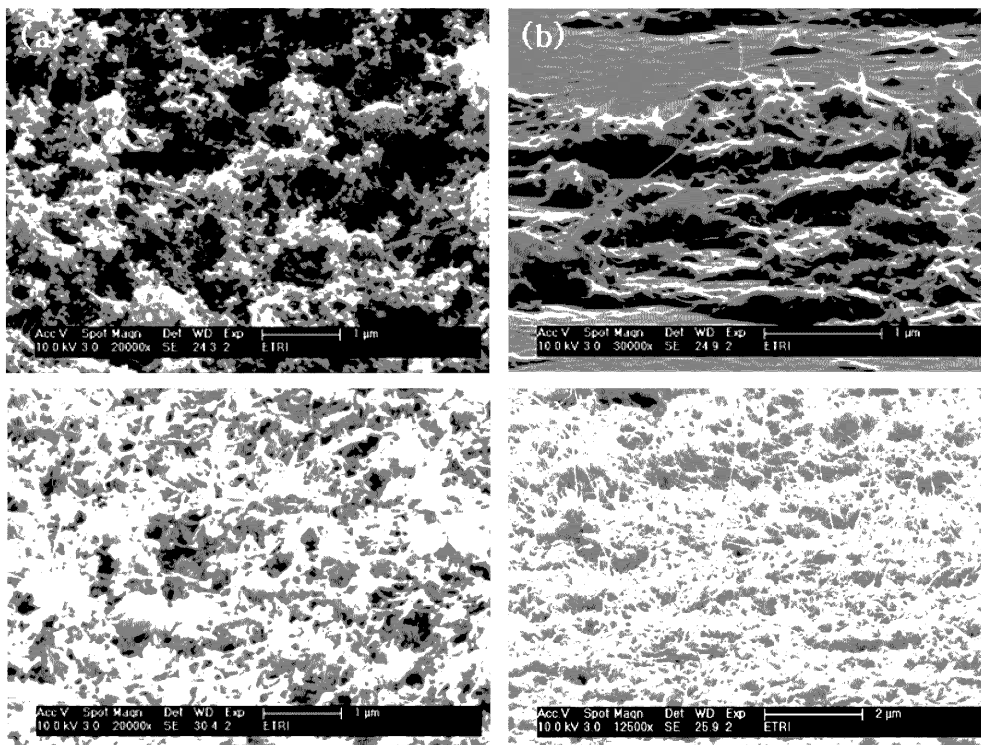


Fig. 4. SEM images of CNT film after surface treatment for (a) paste 1, (b) paste 2, (c) paste 3, (d) paste 4 with the optimized composition.

승하고 전계방출이 안정적으로 나타나지 않는다.¹⁵⁾

3.2 소성 최적화 및 신뢰성 분석

최적화된 조성을 가지는 페이스트 4를 이용하여 소성 최적화 및 에미터의 신뢰성 특성을 평가하였다. Table 2는 시편의 종류별 기호를 소성조건과 연관시켜 나타낸 것이다.

Fig. 5는 후면 노광의 장점 및 2차 소성의 필요성을 증명하기 위해서 소성온도 조건에 따른 아노드 전류밀도 변화를 실시간으로 측정된 결과이다. Table 3에서 보듯이 2F350V 시편의 경우 1시간 동안의 전계방출 후 전류밀도 값이 1.09%로 가장 적게 감소하였다. 이 결과는 타 연구팀의 결과¹⁶⁾에 비해 초기 전류밀도의 감소율이 적은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 2F350V 시편의 CNT 에미터가 다른 소성 조건의 시편들에 비교하여 CNT 팁(tip)의 화학적인 상태가 양호하다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 최적화된 CNT 페이스트 4의 TGA 결과이다. TGA 결과를 보면 크게 3가지 영역으로 나눌 수 있다. 제 1영역은 용매가 증발되는 영역이며, 제 2영역은 바인

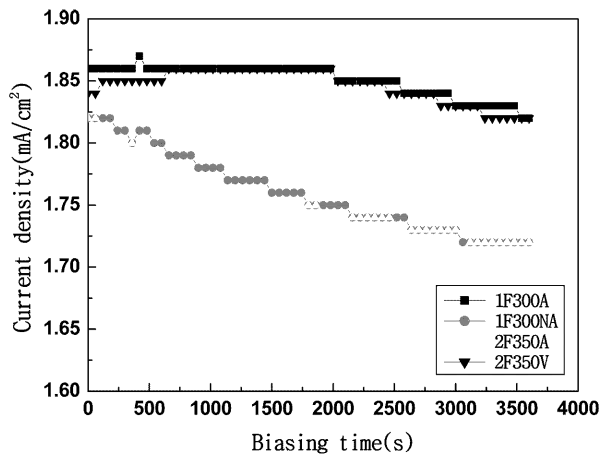


Fig. 5. Anode current densities as a function of time under a DC operation for the various firing conditions.

Table 2. Designation of samples for firing of CNT paste 4.

Sample	Condition	Ambiance
1F300A	1st firing at 300°C	Air
1F300NA	1st firing-No U.V exposure at 300°C	Air
2F350A	1st firing+2nd firing at 300°C/350°C	Air/Air
2F350V	1st firing+2nd firing at 300°C/350°C	Air/Vacuum

Table 3. Anode current density changes for various firing conditions.

	1F300A	1F300NA	2F350A	2F350V
Initial current density	1.86 mA/cm ²	1.82 mA/cm ²	1.82 mA/cm ²	1.84 mA/cm ²
After 1 hour	1.82 mA/cm ²	1.72 mA/cm ²	1.72 mA/cm ²	1.82 mA/cm ²
Decreased ratio	2.15%	5.49%	5.49%	1.09%

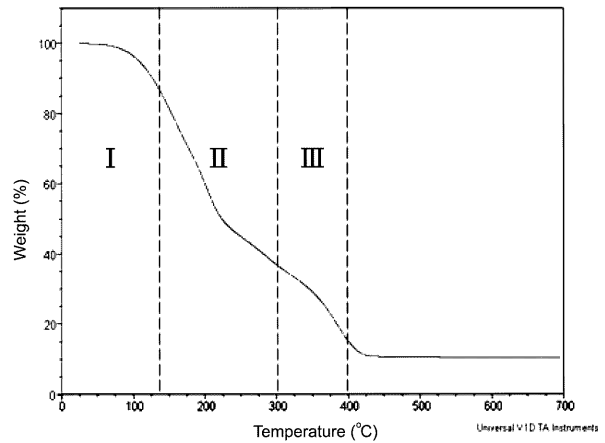


Fig. 6. TGA curve of the optimized CNT paste (paste 4).

더가 대부분 제거(burn out)되는 영역이고, 제 3영역은 CNT 에미터의 고정을 위해 탄소화가 이루어지는 영역이다. 일반적으로 CNT 에미터 형성을 위한 소성은 원하는 특성 확보를 위하여 다른 온도와 분위기에서 2단계로 실시한다.¹⁷⁾ 1차 소성으로 CNT 표면에 모노 층(mono layer)으로 코팅된 유기물을 제거하고, 고진공(~10⁻⁵Torr)에서 2차 소성을 수행하여 나노 금속의 부분적인 용융 및 바인더의 탄소화를 통해 CNT의 접착성을 유지하며, 페이스트 내부에 잔존하는 가스를 탈가스(degas) 시킬 수 있기 때문에 안정된 전계방출 현상을 얻을 수 있었다.¹⁴⁾

Fig. 7에서는 소성온도 조건 변화에 따른 SEM 사진을 보여주고 있다. 스크린 인쇄된 페이스트의 두께를 보면 후면 노광 기술을 적용한 시편(Fig. 7(a))이 적용하지 않은 시편(Fig. 7(b))보다 균일한 두께(약 2.5 μm)를 보였다. 동일한 온도인 350°C에서 2단계로 열처리한 Fig. 7(c)와 Fig. 7(d)를 비교해보면 Fig. 7(d) 시편에서는 잔여 바인더가 탄소화 된 모습을 보여주는 반면 Fig. 7(c)에서는 탄소화 된 모습이 관찰되지 않았다. 그리고 CNTs 표면에 붙은 불순물도 Fig. 7(d) 시편이 가장 적었기 때문에, 소성의 최적조건은 대기분위기에서 300°C까지 1차

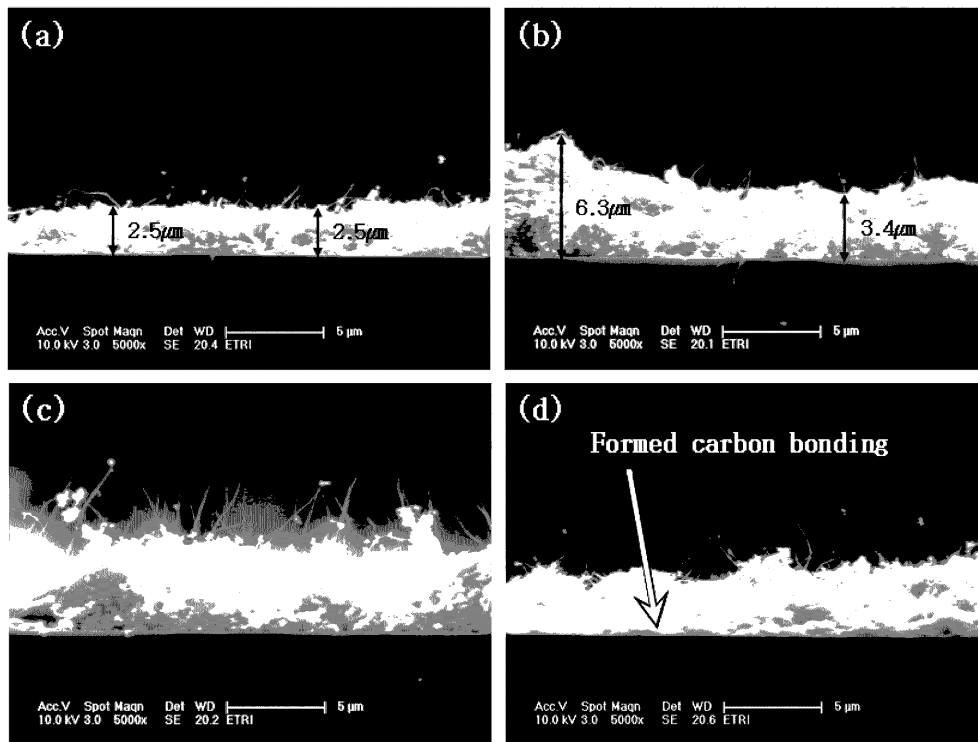


Fig. 7. SEM images of CNT cathodes with different heat treatments: (a) 1F300A, (b) 2F350V, (c) 1F350A and (d) 1F300NA.

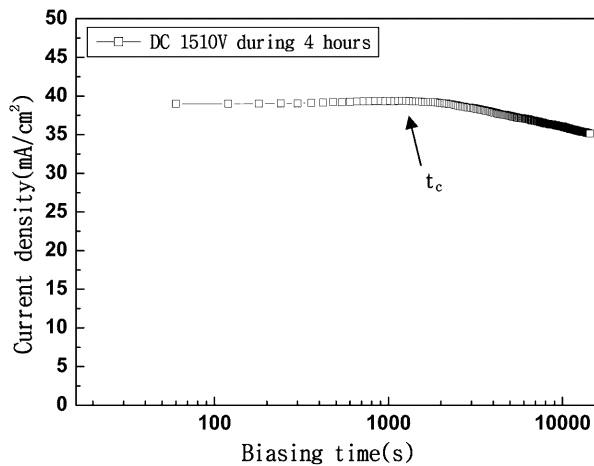


Fig. 8. Anode current density as a function of time under a DC voltage of 1510 V for 4 h operation for the optimized CNT emitters.

소성 후 350°C까지 진공분위기에서 2차 소성하는 것으로 결정하였다.

Fig. 8은 최적화된 페이스트의 조성과 최적의 소성 온도로 만든 CNT 에미터의 신뢰성 테스트를 위해서 연속적인 직류(DC) 조건의 전계로 챔버(chamber) 내에서 2극형 모드(diode-type)로 전계방출 실험한 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 에미션 시간의 증가와 함께 방출 전

류밀도는 감소한다. 그러나 본 연구의 최적화된 조건으로 만들어진 CNT 에미터는 일정시간까지 전류밀도의 변화가 거의 일어나지 않았다. 즉, 1510 V의 고정전압에서 4시간 동안 측정시 아노드 전류밀도는 9.93 %의 아주 작은 감소율을 보인다. 전류밀도 변화가 없는 1000초 까지를 임계시간(t_c , critical biasing time)이라 정의할 수 있으며, 본 연구의 결과는 종래의 연구결과에 비하여 CNT 에미터의 수명이 상당히 길다는 것을 의미한다.

CNT 캐소드에서 에미터의 수명은 동일한 전압의 인가시 동작시간 증가에 따라 방출전류가 감소되는 양으로 판단하며, 초기 전류 대비 방출전류가 50%로 줄어드는 시간을 에미터의 수명으로 규정하기도 한다. 방출전류가 감소하는 이유로는 전계방출시 열에 의해서 에미터가 손상되기 때문으로 알려져 있다. CNT의 경우 발열 과정 기구는 크게 주울열(Joule heating)과 노팅햄 에너지 변환(Nottingham energy transfer)의 두 가지로 대별할 수 있다. 전자의 경우 격자진동(lattice vibration)이 발열로 이어지는 경우며 후자는 tip과 같이 국부적인 돌출부위에서 전자방출과 정공의 에너지 준위 채움에 관련 된다. 본 연구의 전계 방출에 관련된 전류 값은 CNT 에미터 1개 당 $1 \mu A$ 이하로 낮은 경우에 해당되므로 격자진동으로 인한 주울 효과보다는 노팅햄 효과가 지배적이다. 따라서 에미터 손상으로 인한 미소한 방출전류의 감소는 노팅햄 에너지 효과에 의한 전자-정공의 교환에 관련된

고 사료된다.¹⁸⁾ 더우기, Fig. 8에서 1000초까지는 전계 방출전류가 거의 일정한 것으로 볼 때, 1000초까지는 CNT 에미터가 거의 손상을 받지 않은 것으로 간주할 수 있다. 실제의 경우는 3극형 모드(triode-type)와 펄스(pulse) 파형으로 CNT 캐소드를 구동할 것이기 때문에 본 연구에서 제작한 CNT 캐소드는 수명적인 측면에서 아주 우수한 신뢰성을 갖는다고 판단된다.

4. 결 론

FED에 적용될 수 있는 CNT 에미터를 제작하기 위하여 광광성 CNT 페이스코드를 제조하였다. 균일한 방광 이미지와 전계방출 시간의 증가에 따른 방출전류의 감소가 최소화 되는 고신뢰성 시편을 제작하기 위하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 나노 금속(nano metal)의 무기 충전제 대비 단량체 및 광개시제의 무게비를 3대 1로 조절하여 만든 CNT 페이스코드 4를 사용한 시편의 경우 $1\text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전계장도(electric field)에서 $0.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 방출 전류밀도를 보였으며, 표면처리 후 CNT가 표면에서 수직으로 고르게 분포되어 있었기 때문에 균일한 방광 이미지를 얻을 수 있었다.

2. 최적의 소성온도를 결정하기 위해서 TGA 분석이 이루어졌으며, 1차 소성은 대기 분위기에서, 2차 소성은 진공 분위기에서 실시한 2F350V 시편에서 가장 우수한 전계방출 현상이 관찰되었다. 이유는 유기성 바인더의 확실한 제거로 인해서 표면으로 돌출된 CNT의 표면에 깨끗하였으며, 바인더의 탄소화와 더불어 무기 충전제인 나노 금속이 부분적으로 용융되어 CNT 에미터를 캐소드에 잘 고정시켰기 때문이다.

3. CNT 에미터의 전계방출 현상에 대한 신뢰성 평가 결과 적류 1510 V 하에서 연속 4시간 동안의 전류밀도 변화는 초기 상태에 미하여 약 9.93%로 작은 감소를 보였다. 이는 종래의 연구결과에 비해서 월등하게 우수한 결과이다. 본 연구를 통해 얻어진 상수명 CNT 에미터 제작에 관한 연구결과는 향후 전개될 상수명, 고휘도 전계방출 디스플레이 개발에 유용하게 사용될 것이다.

참 고 문 헌

1. Walt A. de Heer, A. Châtelain and D. Ugarte, Science 17 Nov., **270**(5239), 1179 (1995).
2. S. Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).
3. W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim, Appl. Phys. Lett., **75**, 3129(1999).
4. W. I. Milne, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, P. Legagneux, G. Prio and D. Pribat, SID 2002, Digest of Technical Papers, p.1120 (2002).
5. J. -C. Ho, Y. -Y. Chang, J. -H. Liao, H. -C. Cheng, J. -R. Sheu, M. -C. Hsiao, C. -D. Lee, S. -M. Huang, C. -S. Cho, W. -K. Huang, W. -Y. Lin and C. -C. Lee, SID 2002, Digest of Technical Paper, p.372 (2002).
6. S. Kang, C. Bae, W. Son, M. H. Kim, J. Yi, S. T. A. Chang, J. J. Kim, C. R. Lee, J. H. Moon, S. H. Lim, H. S. Kim and J. Jang, SID 2003, Digest of Technical Papers, p.803 (2003).
7. Y. S. Shi, C. C. Zhu, W. Qikun and L. Xin, Diamond Relat. Mater., **12**, 1449 (2003).
8. Y. R. Cho, J. H. Lee, C. S. Hwang, Y. H. Song, H. S. Uhm, D. H. Kim, S. D. Ahn, C. H. Chung, B. C. Kim and K. I. Cho, Jpn. J. Appl. Lett., **82**, 3565 (2003).
9. S. K. Kang, J. H. Choi, J. H. Park, J. H. Han, J. B. You, J. W. Nam, C. K. Lee and J. M. Kim, J. Vac. Sci. Technol., **B22**(3) 1345 (2004).
10. D. J. Kim, Y. H. Song, J. W. Jeong, J.H. Lee and K. Y. Kang, SID 2006, Digest of Technical Paper, p.663 (2006).
11. K. B. Kim, Y. H. Song, C. H. Hwang, C. H. Chung, J. H. Lee, I. S. Choi and J. H. Park, J. Vac. Sci. Technol., **B22**(3) 1331 (2004).
12. J. M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll and C. Klinke, Phys. Rev. Lett., **89**, 197602 (2002).
13. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, **A 119**, 173 (1928).
14. A. S. Berdinsky, A. V. Shaporin, J. -B. Yoo, J. -H. Park, P. S. Alegaonkar, J. -H. Han and G. -H. Son, Appl. Phys., **A 83**, 377 (2006).
15. S. Lee, W. B. Im, J. H. Kang and D. Y. Jeon, J. Vac. Sci. Technol., **B23**(2) 745 (2005).
16. J. M. Kim, Field Emission Workshop'05, p.170 (2005).
17. J. H. Park, J. S. Moon, J. W. Nam, J. B. Yoo, C. Y. Park, J. M. Kim, J. H. Park, C. G. Lee and D. H. Choe, Diamond Relat. Mater., **14**, 2113 (2005).
18. Y. H. Song, J. H. Lee, S. Y. Kang, Y. I. Lee, K. I. Cho and H. J. Yoo, J. Vac. Sci. Technol., **B16**(2) 815 (1998).