

유리기판 위에 성장된 탄소나노튜브를 이용한 평판 램프의 전계방출 특성

Field Emission Properties of Flat Lamp using Carbon Nanotubes Grown on Glass Substrate

이양두¹, 문승일¹, 한종훈², 이윤희³, 주병권^{1,a}
(Yang-Doo Lee¹, Seung-IL Moon¹, Jong-Hun Han², Yun-Hi Lee³, and Byeong-Kwon Ju^{1,a})

Abstract

We fabricated the 1-inch diode type flat lamp using CNTs, which were grown directly on soda-lime glass substrate at 600 ~ 650 °C by thermal chemical vapor deposition(CVD) of acetylene gas. Turn-on field was about 2.8 V/ μ m. We observed that uniform and high brightness had been obtained. The brightness of CNT flat lamp was measured up to about 14 kcd/m² at 2000V in spacing of 500 μ m. The results showed that the CNTs were very good emission source and suitable for application in the lamp.

Key Words : Carbon nanotube, Field emission, Chemical vapor deposition, Flat lamp

1. 서론

탄소나노튜브(Carbon nanotubes : CNTs)는 field emitter로서 높은 종횡비, 뾰족한 팁, 높은 화학적 안정성 및 기계적 강도의 성질을 가지고 있다. 1991년 일본 NEC의 Iijima에 의해서 탄소나노튜브를 처음으로 관찰한[1] 이후로, 1995년에 Rinzler 등에 의해서 단일 다층나노튜브(Multi-wall nanotubes : MWNTs)로부터 전계방출(field emission) 현상이 보고되었고[2], De Heer 등에 의해 MWNT film으로부터 전계 방출 특성이 보고되었다[3]. Nd:YAG

레이저 증착법으로 온도를 700 °C 하에서 Si 기판 위에 비정질 탄소 박막을 성장시켜 12 V/ μ m에서 1 μ A/cm²의 전자방출 전류밀도를 얻었다[4]. RF 플라즈마를 이용한 inductively coupled plasma chemical vapor deposition(ICPCVD)법으로 Ni 촉매금속이 증착된 Si 기판 위에 600 °C 이하 온도에서 다층나노튜브를 성장시켰고[5], Saragi 등은 thermal chemical vapor deposition(CVD)법으로 유리기판 위에 630 °C에서 탄소나노튜브를 성장시켰다[6]. 이와 같이 다양한 방법으로 성장된 탄소나노튜브는 독특한 물리적 성질을 가지고 있어 각종 전자 장치의 전자총, 백색광원, 전계방출 디스플레이(Field Emission Display : FED), 신호-표시용 램프 등 여러 분야에 응용할 수 있다.

본 논문에서는 열화학기상증착(thermal chemical vapor deposition) 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 직접 유리 기판위에 저온 성장 시켰다. 성장시킨 캐소드 기판을 10⁻⁶ Torr 이상의 고진공 실장 공정 기술을 수행하여 1인치 평판 램프를 제작한 후 전계방출 및 발광특성을 조사하였다.

1. 한국과학기술연구원 마이크로시스템 (서울시 성북구 하월곡동 39-1)
 2. 일진나노텍(주)
 3. 고려대학교 물리학과
- a. Corresponding Author : jbk@kist.re.kr
 접수일자 : 2003. 10. 28
 1차 심사 : 2003. 12. 12
 2차 심사 : 2004. 1. 15
 3차 심사 : 2004. 3. 29
 심사완료 : 2004. 4. 9

2. 실험

2.1 1-인치 평판 램프 설계

1-인치 평판 램프 패널 설계도를 그림 1과 같이 도식하였다.

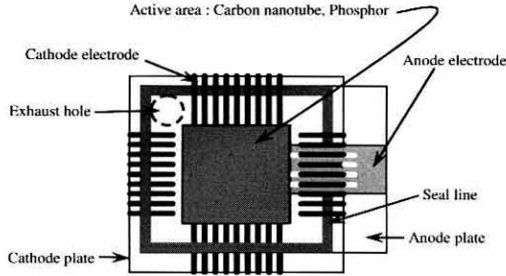


그림 1. 1-인치 평판 램프 설계도.

Fig. 1. Schematic diagram of 1-inch CNTs flat lamp panel design.

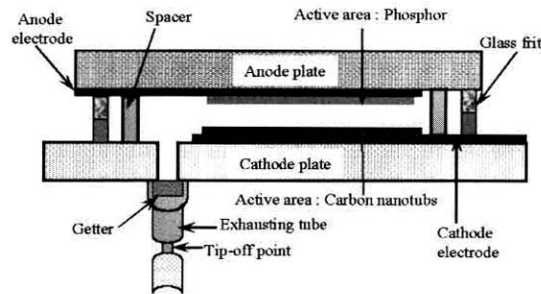


그림 2. 진공 패키징된 1-인치 이극관 평판 램프 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of packaged 1-inch diode type CNTs flat lamp structure.

캐소드 기관(cathode plate)의 구조는 4 cm × 4 cm의 soda lime glass(소다 석회 유리) 위에 1.84 cm × 1.84 cm의 활성 영역(active area)으로 CNT 성장 영역을 정의하였고, 하면에 캐소드 전극(cathode electrode)으로 정의하였고, 좌측상단에 직경 4~6 mm의 배기홀 영역을 정의하여 pumping-out 및 getter room으로 사용할 수 있도록 하였다. 애노드 기관(anode plate)의 구조는 소다 석회 유리를 4.5 cm × 3.5 cm 크기로 만들어 내부에 CNT 활성 영역에 해당하는 1.84 cm × 1.84 cm의 phosphors 영역과 외부에 전극을 인가할 수 있는 애노드 전극

(anode electrode)을 연결하였다. Glass frit이 지나가는 지점에 전극을 병렬로 연결하여 glass frit 소성시 전극 손상을 최소화 할 수 있도록 하였다. 애노드 기관 위에 활성 영역 중심으로 주변에 glass frit으로 3.5 cm × 3.5 cm seal line을 형성하도록 설계하였다. 그림 2는 상기 기술한 방법에 의해 패키징하고자 하는 이극관 탄소나노튜브 평판 램프(1-inch diode type CNTs flat lamp)의 측면 개략도이다.

2.2 평판 램프 패키징

본 논문에서 실험 공정 순서는 그림 3과 같다. 캐소드 전극을 형성하기 위해 우선은 소다 석회 유리 위에 sputtering방법을 이용하여 막 두께300 nm의 Ti를 증착시켰다. 촉매금속으로 Ni을 사용하여 활성 영역(Ti) 내에 20~30 nm 증착한 후에 thermal CVD를 이용하여 600~650 °C에서 탄소나노튜브를 성장시켰다. Ni이 증착된 유리 기관을 600~650 °C 온도에서 NH₃를 300~400 sccm 주입하여 30분간 표면처리를 하였고, C₂H₂를 200~300 sccm 주입하여 15분 동안 CNT를 성장시켰다. 탄소나노튜브는 field emission scanning electron microscope(FESEM, Hitachi S4200) 및 high resolution transmission electron microscope(HRTEM, JEM-3000F)로 조사하였다.

성장된 탄소나노튜브 캐소드 기관을 측면에 직경 4~6 mm diamond drill을 사용하여 배기홀을 형성시켰다. 애노드 기관은 ITO(Indium Tin Oxide)로 코팅된 두께가 1 mm인 소다 석회 유리를 사용하여 ITO 전극 및 활성 영역을 형성시켰다. 그 위에 ZnS green 형광체를 증착시킨 후 burn out 공정을 실시하였다. Glass frit을 dispenser로 토출하여 spacer 공간에 맞게 적당한 두께와 폭으로 seal line을 형성하였다. 활성 영역 주위에 높이 500 μm spacer를 glass frit으로 고정시키고 exhaust tube 도 주위에 glass frit을 적당하게 토출시켜서 dry oven으로 건조시킨 후 burn out을 실시하였다. 캐소드 기관, 애노드 기관과 exhaust tube를 각각 정렬시켜 N₂ 분위기로 440 °C에서 소성시켰다. 이후 getter (ST122)를 배기용 세관 내부에 주입하고, 패널을 vacuum chamber에 연결한 후에 10⁻⁶ Torr까지 pumping-out 공정을 수행하고 유리세관을 용융시켜 봉지하였다.

패키징된 1-inch diode type CNTs flat lamp로부터 발광 사진을 촬영하였고, 전압에 따른 밝기는 J17LumaColor (Tektronix)로, I-V는 F.u.g. Elektronik로 측정하여 전계방출특성을 분석하였다.

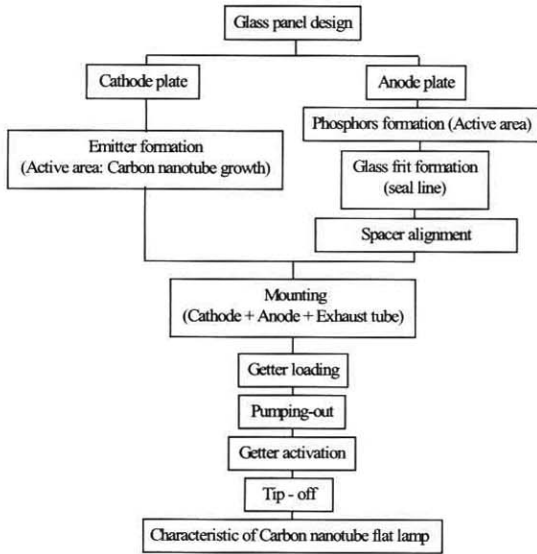


그림 3. 이극관 탄소나노튜브 평판 램프 실험 공정도.

Fig. 3. Process flow of diode type CNTs flat lamp packaging.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 촉매금속 Ni이 증착된 Ti/glass 기판 위에 600~650 °C, thermal CVD에 의해서 성장된 탄소나노튜브의 FESEM과 HRTEM 사진을 보여 주고 있다. 탄소나노튜브가 꼬여 있고 웨이브 같은 모양이 관찰되었다. 이것은 온도의 영향과 질소 원자 함량에 관련되어 있다. Oh 등이 발표한 내용을 보면 높은 온도와 질소 함유량에 따라 탄소나노재료의 구조가 스프링 형태, 구슬목걸이 모양 및 대나무 모양으로 다양한 구조가 관찰되었다[7]. 비록 탄소나노튜브가 수직적으로 정렬되어 있지 않고, 불규칙적인 방향을 보여주고 있다.

그림 5는 1-인치 이극관 탄소나노튜브 평판 램프 소자의 전압 변화에 따른 애노드 전류를 측정 한 것이고 내부에 있는 그래프는 Fowler-Nordheim (F-N)곡선이다. 애노드와 캐소드 간격은 500 μm 이다. 1900 V에서 애노드 전류는 약 1.6 mA가 측정되었고, turn-on field는 약 2.8 V/ μm 를 얻었다. ICPCVD로 유리 기판 위에 600 °C 이하 온도에서 성장된 다층나노튜브의 전계방출 특성과 비교하면 ICPCVD에 의해 성장된 탄소나노튜브의 turn-on field가 약 5 V/ μm 이지만[8] 본 실험에서는 이것보

나 낮은 값을 보였다. 그림 4의 사진을 보면 탄소나노튜브의 결합이 존재하여 tip 뿐만 아니라, side 부분에도 전계 방출[9]이 되기 때문이라고 판단된다. F-N 이론은 $\log(I/V^2)$ vs. $1/V$ 로 표현되고, 그래프가 직선적인 형태를 따르지만 space charging, CNT와 기판과의 접착력 등에 의해서 F-N 이론에 벗어난 형태를 보여주고 있다.

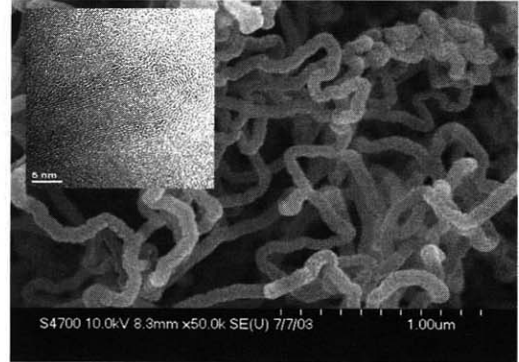


그림 4. Thermal CVD을 이용하여 소다 석회 유리 위에 성장시킨 탄소나노튜브의 FESEM과 HRTEM 사진.

Fig. 4. FESEM and HRTEM image of CNT grown on soda-lime glass plates by thermal CVD.

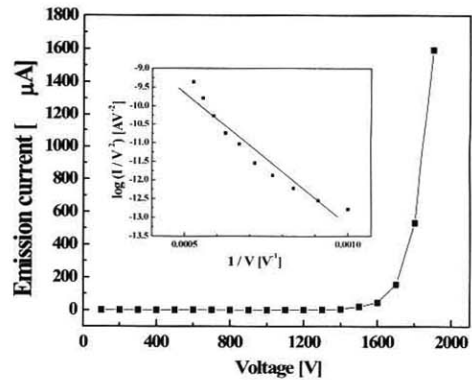


그림 5. 1-인치 이극관 탄소나노튜브 램프의 전계 방출 곡선과 Fowler-Nordheim곡선.

Fig. 5. Field emission curve and the corresponding Fowler-Nordheim(F-N) plot of the 1-inch diode type CNTs flat lamp.

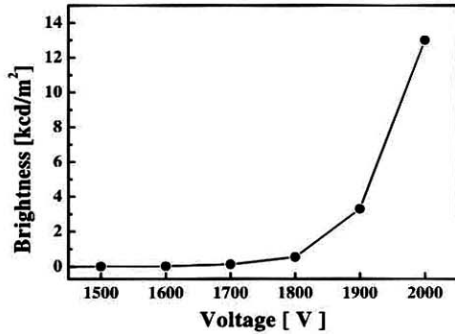


그림 6. 1-인치 이극관 탄소나노튜브 램프의 밝기 특성 곡선.

Fig. 6. Brightness test of packaged 1-inch diode type CNTs flat lamp by applying voltage variation.

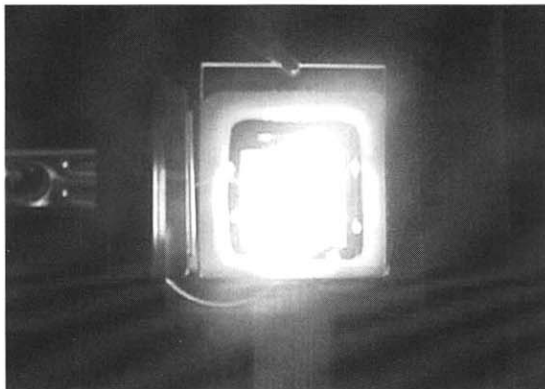


그림 7. 2000 V에서 패키징된 1-인치 이극관 탄소 나노튜브의 발광 사진.

Fig. 7. Light emission image of packaged 1-inch diode type CNTs flat lamp by applying 2000 V.

그림 6은 전압 변화에 따른 밝기를 조도계로 측정한 그래프이며, 2000 V에서 약 14 kcd/m² 까지 측정되었다. 그림 7은 패키징된 탄소나노튜브 평판 램프에 대해 2000 V를 인가하였을 시 발광을 촬영한 그림이다. 전체적으로 발광되는 것을 볼 수 있으며 이들의 휘도는 약 14 kcd/m²이다. 램프를 24시간 이상 동작시 형광체 부분에 dark spot들이

관찰되었다. 진공 chamber 내에서 높이 500 μ m spacer를 사용하여 캐소드 기판과 애노드 기판을 정렬시킨 다음, 전계방출 측정을 마친 후 위와 같은 현상이 나타났다[10]. 전계 방출 측정 중, 캐소드의 탄소나노튜브가 탈락되어 애노드(형광체)에 흡착 현상이 발생하여 dark spot들이 관찰되었다. 이러한 원인으로 인해 CNT가 애노드에 흡착되면서 형광체가 열화되거나 탈락되어 국소적으로 전자들과 반응하여 방전이 야기되고 진공도 악화때문에 소자 파괴가 발생한다. Dark spot들이 있는 애노드 기판을 대기 중에 500 $^{\circ}$ C로 열처리하면 dark spot들이 사라진다. 형광체 위에 도전성물질인 알루미늄 박막을 코팅하면 이러한 문제점이 보완될 수 있을 것이다.

4. 결론

본 논문에서 1인치 green CNTs flat lamp의 밝기는 2000 V에서 약 14 kcd/m²로 측정되었고, turn-on field는 약 2.8 μ m/V로, 1900 V에서 애노드 전류는 약 1.6 mA로 각각 측정되었다. 결과에서 언급했듯이 형광체를 보호하기 위해 reflection layer로 알루미늄 박막을 증착하고, 저전압 구동을 위해 grid를 삽입하여 삼극관 평판 램프(triode type flat lamp)로 가면 보다 안정적 소자구동 및 수명이 향상되어, 대면적 및 고휘도 탄소나노튜브 평판 램프 개발이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 핵심기반기술개발사업 중 산업기초기술연구개발사업의 지원과, 과학기술부에 의한 21세기 프론티어 연구개발사업인 지능형 마이크로시스템개발사업(<http://www.microsystem.re.kr>)의 연구비 지원을 받아 수행되었다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] Rinzler, A. G., J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Norlander, D. T. Colbert, and R. E. Smalley,

- "Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire", *Science*, Vol. 269, p. 1550, 1995.
- [3] De Heer W. A, Chatelain A, and Ugarte D, "A carbon nanotubefield-emission electron source", *Science*, Vol. 270, p. 1179, 1995.
- [4] 류정탁, Kenjiro Oura, 김연보, "레이저 증착법에 의한 탄소계 박막의 구조 및 전계방출특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 7호, p. 634, 2002.
- [5] 정성희, 장건익, 류호진, "Ni 박막 촉매 Etching 조건에 따른 탄소나노튜브 성장", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 9호, p. 751, 2001.
- [6] D. Sarangi, I. Arfaoui, and J. -M. Bonard, "Carbon nanotube growth on borosilicate glass for flat panel displays", *Physica B*, Vol. 323, p. 165, 2002.
- [7] 오정근, 이양두, 문승일, 양석현, 이윤희, 김남수, 주병권, "HIP에 의해 합성된 CN nanostructure 의 구조 및 전계방출 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 16권, 8호, p. 723, 2003.
- [8] 김광식, 류호진, 장건익, "유도결합형 플라즈마 화학기상 증착법을 이용한 탄소나노튜브의 성장 및 전계방출 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 850, 2001.
- [9] Yeon Sik Jung and Duk Young Jeon, "Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Surface Science*, Vol. 193, p. 129, 2002.
- [10] 이양두, 이덕중, 박정훈, 유재은, 이윤희, 장진, 주병권, "유리 기판위에 성장된 카본 나노 튜브를 이용한 고휘도 램프 특성", *전기전자재료학회 춘계학술대회논문집*, p. 89, 2002.