

감광성 CNT 페이스트의 스크린 프린팅법을 이용한 CNT-FEA의 전계 방출 특성

Field Emission Characteristics of a CNT-FEA Fabricated by Screen-printing of a Photo-sensitive CNT Paste

권상직^{1,a}, 이상헌¹

(Sang-Jik Kwon^{1,a} and Sang-Heon Lee¹)

Abstract

We have fabricated a carbon nanotube field emission display(CNT-FED) panel with a 2 inch diagonal size using a screen printing method and in-situ vacuum sealing technology. The field emission properties of CNT FED panel with square-type CNT emitters. As results, the square-characterized and compared with those of the line-type CNT emitters. As results, the square-type CNT emitters showed much larger emission current and more stable I-V characteristics. Light emission started to be occurred at an electric field of $3.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ corresponding to the anode-cathode voltage of 700 V. The vacuum level inside of the in-situ vacuum sealed panel was obtained with 1.4×10^{-5} torr. The sealed panel showed the similar I-V characteristics with the unsealed one and the uniform light emission with very high brightness at a current density of $243 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtained by the electric field of $10 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Key Words : Carbon nanotube, In-situ FED, Sealing, Screen printing

1. 서론

FED(Field Emission Display)는 CRT(Cathode Ray Tube)의 고휘도, 저소비전력, 빠른 응답속도, 광시야각, 고해상도, 우수한 칼라 표시, 넓은 사용온도 범위 등의 특성과 평판 디스플레이의 장점을 모두 갖추고 있는 디스플레이 소자로 평가되고 있다. 하지만 아직까지 상용화되지 못한 디스플레이 소자 중의 하나이다. 이는 아직 해결해야 할 문제가 많다는 것이고 또한 검증되어야 할 부분이 많다는 것이다. 이러한 FED의 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구가 진행중에 있으며 그 성과가 점점 가시적

으로 드러나고 있다. FED는 크게 세가지 기술로 나눌 수 있는데 CRT의 전자총 역할을 하는 전자방출소자, 빛을 내는 형광체 그리고 패널의 진공을 유지시켜주는 실장(sealing) 등으로 나눌 수 있다. FED에 사용되는 전자방출소자로 몰리브데늄(Mo), 실리콘(Si) 그리고 diamond 등이 사용되어 왔으나 복잡한 미세패턴 공정과 높은 제조비용으로 상업화에는 실패하였다. 최근 카본나노튜브(Carbon Nanotube)에 대한 관심이 높아지면서 이를 전자방출소자로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 카본나노튜브는 물리적, 화학적, 구조적 안정성과 낮은 일함수 등의 특징을 가지고 있다. 이에 카본나노튜브가 가장 이상적인 전계방출소자로 평가되어지고 있는 것이다[1,2]. 본 연구에서는 스크린 프린팅법을 사용하기 위해 카본나노튜브를 페이스트화 하였다. 스크린 프린팅법은 대면적에 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있으며 이미 다른 디스플레이 산업에서 검증된 제작 기술이다.

1. 경원대학교 전자전기정보공학

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : sjkwon@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2005. 8. 10

1차 심사 : 2005. 9. 13

심사완료 : 2005. 10. 27

진계방출현상은 진공이라는 특수한 상황에서 가능한데, FED의 진계방출 특성은 패턴내부 진공도에 가장 크게 영향을 받는다[3]. 이러한 진공을 유지하기 위해서는 실장이라는 방법을 통해 내부진공을 대기와 차단한다. 지금까지 사용되어지고 있는 'tubulation method' 실장은 긴 제작시간과 많은 공정 등의 문제점을 가지고 있다. 예를 들어 대기 상태에서 상하판 봉착, 하판에 긴 튜브 실장, 튜브를 통한 배기, 배기 후 튜브의 일부분을 녹여 자르는 등의 여러가지 고온 공정이 진행된다. 위에서와 같은 긴 제작시간과 많은 공정은 제작단가의 상승과 수율 감소의 원인이 된다. 위의 제작 공정에서 볼 때 기본 진공도를 유지할 수 있는 배기 컨덕턴스가 제한되었다는 것을 알 수 있는데, 이는 긴 유리 튜브의 배기 컨덕턴스와 복잡한 구조를 포함하기 때문이다[4-6]. 또한 FED를 구성하는 여러 성분들의 가스 배출도 고진공 유지에 큰 영향을 차지한다 [7,8]. 이러한 이유로 최소한의 실장 시간과 초기 고진공 유지에 가장 가능성 있는 진공실장을 실험하였다. 진공 실장은 고진공 챔버 안에서 두개의 유리를 직접 붙이는 것으로 결과적으로 진공배기 튜브와 배기 홀이 없는 구조를 갖는다.

본 연구에서는 카본나노튜브를 사용하여 전자방출소자를 제작하였다. 전자방출원의 구조적 확립을 위해 형태에 따른 진계방출의 변화를 관찰하였다. Line-type 방출원과 square-type 방출원의 서로 다른 형태의 2극 구조 카본나노튜브 전자방출원을 제작하여 이들의 진계방출특성을 평가하였다. 또한 기존의 'tubulation method'보다 효율적인 진공실장을 실시하였으며, 실장전후의 진계방출 특성을 평가하여 진공실장의 가능성도 확인하였다.

2. 실험

아크방전기술로 얻을 수 있는 카본나노튜브는 직경이 수십 nm정도이고 길이는 수 μm 정도이다. SWNT(Single-wall Carbon Nanotube)를 아크방전을 이용해 카본나노튜브 분말을 만들고 이를 페이스트화 하기 위해 전도성있는 전도액에 분사하였다. 낮은 연화점을 가진 바인더(binder) 성분과 vehicle 내부의 은(silver) 파편을 분사시켜 전도성 카본나노튜브 페이스트를 제조하였다. Vehicle은 수지(resin), 용제에 녹아있는 에틸셀룰로스(ethyl-cellulose), 분해력과 휘발성이 강한 테르피네올(terpineol) 등이 혼합된 점성액이다. 사진공정의 패턴(pattern) 형성기술을 사용하기 위해 감광성 성분

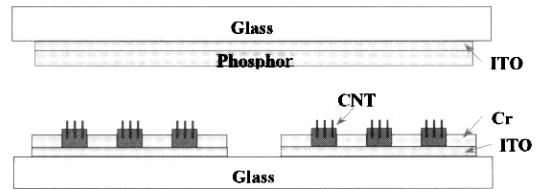


그림 1. 2극 CNT-FED의 구조.

Fig. 1. A structure of a diode-type CNT-FED.

도 카본나노튜브 페이스트에 첨가되었다. 카본나노튜브 전자방출원을 가진 유리 기판과 형광체를 가진 유리기판이 진공발광 디스플레이를 구성하는데 이를 CNT-FED라 한다. FED는 상판의 형광체와 하판의 전자방출원으로 구성된다. 전자방출소자의 발광원리는 전자방출원에서 나온 전자가 형광체에 충격을 주고, 이 형광체가 여기 되면서 빛이 발생된다. 그림 1은 본 실험에서 적용된 2극 구조 CNT-FED의 단면구조를 보여주는 것인데, 아노드 기판은 패턴이 없는 녹색 단일형광체 구조를 갖는다.

상·하 기판 모두 두께 1.8 mm, 크기 70 mm × 90 mm의 투명전도막(ITO)이 증착된 소다라임 유리이며 실제 발광 영역은 35 mm × 35 mm이다.

먼저 line-type의 CNT 에미터를 제작하였다. ITO막을 선폭 350 μm , 선간거리 150 μm 로 패턴하는데 이를 캐소드 라인(cathode line)이라고 부른다. 패턴 후 캐소드 라인을 덮을 만큼 CNT 페이스트를 스크린 프린팅한다. 프린팅된 페이스트의 vehicle 성분을 제거하기 위해 소프트 베이크(soft bake) 공정을 수행한다. 캐소드 라인 위에만 CNT를 형성하기 위해 black metal 마스크를 사용하여 노광을 하는데, black metal 마스크는 캐소드 라인만 빛이 투과되게끔 제작된 노광 마스크이다. 후면 노광(back-side exposure)과 현상 후에는 캐소드 라인 위에만 CNT가 형성되는데 이는 CNT 페이스트에 첨가된 음성감광성분 때문이다.

Square-type CNT 에미터를 제작하기 위해서는 먼저 line-type CNT 에미터와 같은 ITO 패턴 공정을 한다. 패턴 후 크롬(Cr)을 증착하는데 사진식각 공정을 통해 ITO막 위에 50 μm × 50 μm 의 square 패턴을 식각한다. 그림 2(b)는 그림 4(b)의 square 패턴의 단면도이다. Line-type CNT 에미터에서와 같이 CNT 페이스트를 스크린 프린팅 한 후 black metal 마스크를 사용하여 후면노광을 하였다. 후면노광시 square 부분만이 빛이 투과되고 현상 후에

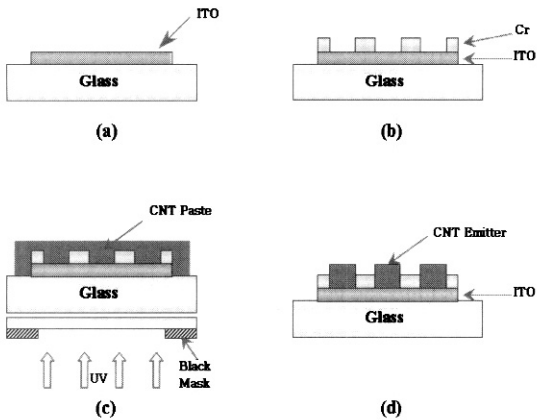


그림 2. Square-type CNT 에미터 제작 공정: (a) ITO 패터닝, (b) 크롬 증착과 패터닝 (line-type 에미터 제작시 제외), (c) CNT 페이스트의 프린팅과 후면노광, (d) 현상.

Fig. 2. Process sequences for the fabrication of CNT-FEA with square-type emitters : (a) ITO patterning, (b) Cr deposition & patterning (optional only for line-type emitter), (c) CNT paste printing & back-side exposure, and (d) developing.

는 square 형태로 CNT가 남게 된다. 이렇게 제작된 line-type과 square-type 기판을 450 °C에서 10분간 소성하여 CNT 전자방출원에 남아있는 용제(solvent) 성분을 제거한다. 마지막으로 테이핑(taping) 기법을 사용하여 표면처리를 실행하였다. 그림 3은 테이핑 기법을 사용한 표면처리의 사용 전후를 보여주는데 표면처리 후 바인더(binder) 성분이 제거되면서 CNT가 표면에 드러남을 알 수 있다. 그림 3(b)에서 보여지는 표면처리후의 CNT의 직경은 약 20 nm이다.

그림 4는 line-type CNT 에미터와 square-type CNT 에미터의 광학현미경 사진을 보여주는 것이다. 그림 4(a)는 350 μm의 폭을 갖는 line 형태의 ITO막 위에만 CNT가 남게 되며, 그림 4(b)는 350 μm의 ITO 라인상에 크롬(Cr)막이 정사각형 형태로 식각된 패턴을 가지는데 이 식각된 square 패턴 내부에만 CNT가 남게 되는 것이다. 그림 4의 라인과 라인 사이에는 아무런 물질이 존재하지 않는다.

위에서 제작된 전자방출소자의 발광 특성을 확인하기 위해 아노드 기판을 제작하였다. 아노드 기판

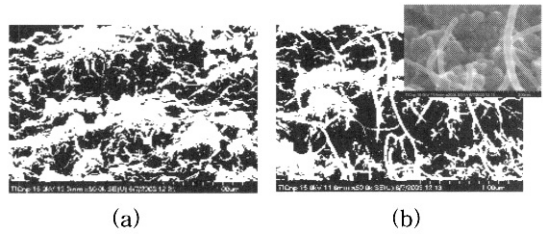


그림 3. CNT 페이스트의 SEM 사진 : (a) 표면처리 전, (b) 표면처리 후.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of CNT paste : (a) before surface treatment, and (b) after surface treatment.

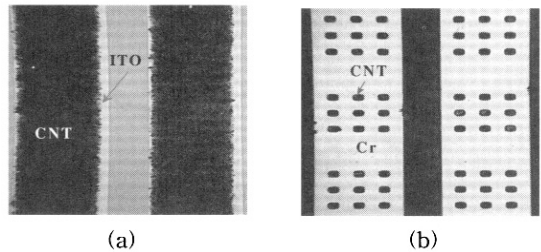


그림 4. CNT-FEA의 광학현미경 사진 : (a) line 패턴, (b) square 패턴.

Fig. 4. Optical microscopic view of the CNT-FEA : (a) line patterns, (b) square patterns.

은 패턴이 없는 녹색 단일형광체 구조로 제작하였다. 우선 녹색형광체와 감광막 그리고 여러 가지 용액을 혼합시켜 녹색 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 스핀 코팅법을 사용하여 아노드 기판 전체에 도포한다. 이후 사진공정을 통해 발광영역을 제외한 나머지 부분의 형광체를 제거한다. 마지막으로 아노드 기판을 대기 450 °C에서 5분 소성하였다.

기존의 'tubulation method'와는 다른 실장방법인 진공실장을 실험하였다. 진공실장을 하기 위해 먼저 상판에 프리트(frit) 유리 페이스트를 디스펜싱(dispensing)한다. 디스펜싱 후 상하판이 장착된 진공챔버의 내부를 배기시킨다. 챔버 내부의 히터를 통해 패널온도 410 °C에서 프리트를 녹인다. 위치조절 장치의 x-y-z-θ를 변화시켜 상판과 하판을 정렬한 후 진공상태에서 실장하였다. 두 기판사이의 간격은 0.2 mm이고 진공실장시 챔버의 진공도는 1.4×10^{-5} torr 였다.

3. 결과 및 고찰

진공챔버 안에서 line-type CNT 에미터와 square-type CNT 에미터의 전계 방출 특성을 측정하였다. 진공실장 실험에서는 진공실장된 패널과 진공챔버 안의 실장되지 않은 패널을 비교하였다. 여기서 진공실장된 패널과 비교하기 위해 챔버 내의 압력을 실장온도에서의 진공도 3.5×10^{-5} torr가 유지되도록 하였다.

그림 5에서 보듯이 square-type CNT 에미터는 아크없이 $7.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 방출 전류가 안정적이었다. 그러나 line-type CNT 에미터는 $6.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 아크가 발생하였으며 전계 방출이 불안정하였다. Fowler-Nordheim 방정식으로 얻어진 Fowler-Nordheim 그래프가 직선에 가까운 것으로 측정됨으로써 전계 방출 메커니즘에 의한 방출임을 확인할 수 있다. 그림 4의 전자방출원의 레이아웃(layout)을 보면 line-type의 전자방출면적은 $125,000 \mu\text{m}^2$ 이고 외곽길이는 $1,000 \mu\text{m}$ 이다. 반면에 square-type의 전자방출면적은 $22,500 \mu\text{m}^2$ 이고 외곽길이는 $1,800 \mu\text{m}$ 이다. 전자방출면적에서는 line-type이 square-type에 비해 5.6배 넓다. 그러나 외곽길이는 square-type이 line-type에 비해 1.8배 길다. 이 측정값들을 표 1에 요약하였다.

그림 5는 line-type CNT 에미터와 square-type CNT 에미터의 전류전압값들을 도식한 것으로 전계가 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 square-type의 방출 전류가 line-type 보다 1.4배 높음을 확인할 수 있다. 표 1에서 알 수 있듯이 CNT의 전자방출은 방출면적보다 CNT 전자방출 에미터의 외곽길이에 더 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

진공실장 방법의 가능성을 확인하기 위해서 실장된 2극 구조 CNT-FED의 전계방출특성을 측정하여 실장되지 않은 패널과 비교하였다. 실장되지 않은 CNT-FED 패널을 비교하기 위해서 챔버에 전기적 연결을 한 후 실장된 패널과 같은 조건에서

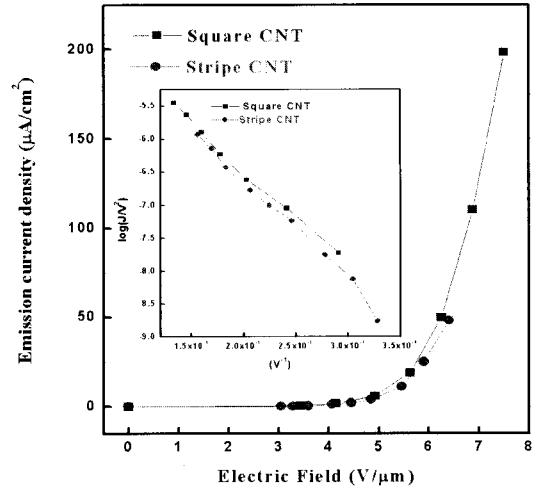


그림 5. Line-type과 square type의 전계방출 특성과 Fowler-Nordheim 그래프.

Fig. 5. Comparison of the field emission characteristics between line-type and square-type CNT emitter including Fowler-Nordheim plots.

측정하였다. 실험 챔버의 진공도는 3.5×10^{-5} torr로 유지하였는데 이는 실장된 패널의 내부 진공도보다 약간 높은 값이다. 그림 6은 실장된 패널과 실장되지 않은 패널의 방출 특성으로부터 얻은 전류의 전계밀도를 보이고 있다. 그림 6 안의 그래프는 아노드 전압 인가 후의 Fowler-Nordheim 그래프를 나타낸 것이다. 실장된 패널의 전계 방출 특성이 실장되지 않은 패널과 유사하게 나타났다. 이는 실제 실장된 CNT 전자방출 에미터의 내부 진공도가 실장챔버에서 측정한 3.5×10^{-5} torr의 압력에 가깝다는 것이고 결과적으로 진공실장 과정에서 오염이 되지 않음을 입증하는 것이다. 발광특성을

표 1. Line-type과 square-type CNT 에미터의 CNT 면적과 외곽 길이.

Table 1. Comparison of the CNT area and peripheral length between the line-type and the square type CNT FEAs.

FEA Type \ Parameter	CNT Area per pixel (μm^2)	Peripheral length per pixel (μm)	Emission current at $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ (μA)
Line-type	125,000	1,000	50
Square-type	22,500	1,800	70

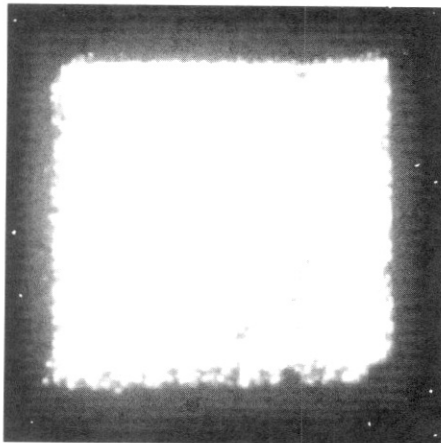
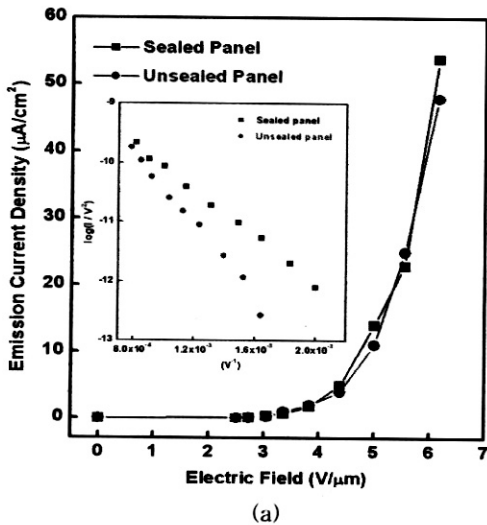


그림 6. 실장된 패널과 실장되지 않은 패널은 전기적 특성 : (a) 방출전류 밀도와 전계 특성, (b) 2.0 kV(10 V/μm)에서 243 μA/cm² 전류밀도의 발광사진.

Fig. 6. Electrical characteristics of the sealed and unsealed panel : (a) current density-electric vs field characteristics, and (b) light emission pattern obtained at a current density of 243 μA/cm² by 2.0 kV(10 V/μm).

측정한 결과 3.5 V/μm의 전계에서 발광이 시작되었으며 이때 아노드와 캐소드 사이의 전압은 700 V이다. 전압을 증가시키면 밝기(brightness)가 확연히 밝아지는 것을 알 수 있었으며, 아노드와 캐소

드 전압을 2.0 kV (10 V/μm) 인가하였을 때 활성영역 전면이 발광하는 것을 그림 6(b)에서 보여주고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 카본나노튜브 페이스트를 사용한 전계방출 소자의 특성을 분석하였고 진공 실장의 가능성을 확인하였다. Line-type 구조와 Square-type 구조의 CNT 전자방출원을 비교하여 카본나노튜브의 전자방출이 방출원의 면적보다 주변 길이에 의해 주로 결정되는 것을 알 수 있었다. 발광 특성에서 보여지는 균등한 밝기와 규정된 전압보다 10 V/μm 낮게 발광하는 것으로 볼 때 카본나노튜브가 우수한 전자방출원으로 적용할 수 있음을 확인하였다. 또한 진공실장된 패널과 동일 진공상태의 실장되지 않은 패널의 전계방출 특성을 서로 비교한 결과 진공실장된 패널의 리크(leak)가 없으며 진공도가 잘 유지됨을 확인할 수 있었다. 진공실장을 통해 기존의 'tubulation method'보다 더 신뢰적이고 안정적인 실장 방식을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] Y. H. Kim, C. J. Park, and K. J. Chang, "Subbands in carbon nanotubes under radial deformation", J. of Korean Phys. Soc., Vol. 37, No. 2, p. 85, 2000.
- [2] H. S. Uh, "Low turn-on voltage field emission triodes with selectively grown carbon nanotube emitters", J. of Korean Phys. Soc., Vol. 45, No. 5, p. 1343, 2004.
- [3] S. J. Kwon, K. S. Ryu, T. H. Cho, and J. D. Lee, "Fabrication of FED panel and vacuum evaluation inside the panel", J. of Korean Phys. Soc., Vol. 33, No. 92, p. S440, 1998.
- [4] J. A. Castellano, "Flat Panel Impact on CRT Monitor Market", Solid State Technology, p. 6, 1998.
- [5] B. R. Chalamala, Y. Wei, and B. E. Gnade, "FED up with fat tubes", IEEE Spectrum, Vol. 35, p. 42. 1998.
- [6] A. Roth, "Vacuum Technology", North-Holland, p. 329, 1976.

- [7] C. Boffito and E. sartorio, "An updated review of non-evaporable getters in electron tube", Vacuum Technik, Vol. 35, p. 212, 1986.
- [8] S. J. Kwon, K. J. Hong, J. D. Lee, C. W. Oh,

J. S. Yoo, and Y. B. Kwon, "Influence of getter activation and aging in the frit-sealed fed panel", J. Vacuum and Science Technology(B), Vol. 18, No. 3, p. 1227, 2000.