

# 탄소 나노튜브 전계방출 표시소자의 개발

이 내 성(삼성종합기술원)

## I. 서 론

탄소 나노튜브는 1991년 Iijima<sup>[1]</sup>에 의해 발견된 이후 뛰어난 물성 및 나노미터 스케일의 형태적 특징 때문에 많은 관심을 받아 왔다. 이러한 탄소 나노튜브는 차세대 나노 테크놀로지를 선도하는 가장 중요한 재료 중의 하나라고 할 수 있다. 탄소 나노튜브는 다양한 응용 가능성으로 인하여 차세대 전자정보 산업분야에서 폭 넓게 응용될 것으로 기대되고 있으며, 따라서 선진 각국에서는 첨단 전자정보 산업 분야와 고기능성 나노소재의 경쟁력 확보 차원에서 국가적인 지원 아래 탄소 나노튜브의 합성 및 응용에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 탄소 나노튜브는 전자 방출물질 및 평판 디스플레이, 2차전지 및 연료전지, 나노 부품 및 시스템, 고기능 복합체 등에 사용되어 기존 소자의 성능을 획기적으로 개선하거나 새로운 응용분야를 창출할 수 있을 것으로 예측되어 앞으로 더욱 활발한 연구가 진행될 것으로 기대된다<sup>[2,3]</sup>.

탄소 나노튜브를 전자정보 소자에 응용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있으며 세계 시장규모 및 조기 사업화 가능성 측면에서 탄소 나노튜브를 이용한 전계 방출 표시소자(field emission displays, FEDs)가 많은 주목을 받고 있다. FED는 전계에 의해 방출된 전자가 형광체를 여기시켜 빛을 발하는 cathodoluminescence에 의해 작동되기 때문에 CRT(cathode ray tube)에 가장 가까운 특성을 가지고 있는 평판 표시소

자이다. 이러한 FED는 응답속도가 빨라 완벽한 동영상 구현할 수 있으며, 자연색에 가까운 색상을 재현할 수 있고, 소비전력이 낮으며, 시야각이 크고, 사용 온도범위가 넓은 뿐만 아니라 TFT-LCD(thin film transistor liquid crystal display)와 같은 경량박형의 장점을 가지고 있다<sup>[4]</sup>. 기존의 FED는 전자방출원으로 Mo microtip을 사용한 Spindt형이 주류를 이루어 왔다. Spindt형 FED는 오랜 기간에 걸친 연구결과 제작공정이 확립되어 있고 현재는 사업화 진입이 가시권 내에 들어와 있지만 양산 투자비 및 생산단가가 높고 대면적화에 제약이 따른다는 점 때문에 광범위한 시장 형성은 어려울 것으로 예측되고 있다. 최근 들어 이러한 Spindt형 FED의 제약조건을 극복하기 위한 방안의 하나로 전자방출 특성이 뛰어난 탄소 나노튜브를 전자방출 물질로 사용한 CNT-FED(carbon nanotube FED)의 개발이 대두되고 있다. 지금까지 suspension filtering법<sup>[5]</sup>, 탄소 나노튜브/에폭시 혼합체<sup>[6,7]</sup>, 화학진공증착으로 수직 성장시킨 탄소 나노튜브<sup>[8,9]</sup> 등 여러 가지 방법에 의해 만들어진 탄소 나노튜브 물질이 우수한 전계 방출 특성을 가지고 있다는 것이 확인되었다. 궁극적으로 CNT-FED를 상품화하고 또한 평판 디스플레이 시장의 주류가 되도록 하기 위해서는 패널의 대면적화, 저가격화, 화질의 고품위화가 이루어져야 한다. 지금까지 당에서는 이러한 방향 하에서 CNT-FED를 개발하고 있으며 당사 CNT-FED 제작의 가장 큰 특징은 대면적화

및 저가격화가 가능한 스크린 인쇄법을 사용한다는 것이다. 본 고에서는 현재 진행되고 있는 당시의 CNT-FED 개발 현황에 대해 소개하고자 한다.

## II. CNT-FED 패널 제작과정

CNT-FED의 전자방출 물질로는 전기방전법으로 제조된 단일벽 탄소 나노튜브(single wall carbon nanotube)를 사용하였다. 전기방전법으로 제조된 단중벽 나노튜브를 투과전자현미경으로 관찰한 결과 개개의 나노튜브 직경은 1.4-2nm 정도이지만 이들이 모여 있는 번들(bundle)형태로 존재했으며 번들의 직경은 대개 10-20nm 정도였다. Raman 분광법으로도 사용한 탄소 나노튜브가 단중벽임을 확인할 수 있었다<sup>[10]</sup>. 전기방전법으로 성장된 탄소 나노튜브는 서로 엉켜 있는 스파게티(spaghetti) 형태이였으며 길이가 매우 길어 기계적인 방법을 이용하여 2-3 $\mu\text{m}$  길이의 크기로 분쇄함으로써 분말형태로 만들었다. 탄소 나노튜브 페이스트를 제조하기 위해 먼저 나노튜브 분말과 유리 frit를 섞어 기계적으로 혼합한 후 씨빙(sieving)하여 나노튜브/frit 혼합체의 크기 균일도를 향상시켰다. 나노튜브/frit 혼합체에 유기용제를 첨가한 후 삼단 롤밀(three roll mill)로 잘 섞어 점도가 조절된 탄소 나노튜브 페이스트를 제조하였다. 나노튜브 페이스트를 미리 준비된 CNT-FED 캐소드 판의 정해진 위치에 스크린 인쇄한 후 건조를 거쳐 450-500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리하므로써 페이스트에 함유되어 있던 유기용제를 제거하고 페이스트를 소성시켰다. 이렇게 제조된 캐소드의 전자방출 특성 및 균일도를 향상시키기 위해 소성된 페이스트를 활성화 처리하였으며 패널 패키징 후 전기적인 에이징(aging)을 거쳐 CNT-FED 패널의 제작을 완료하게 된다.

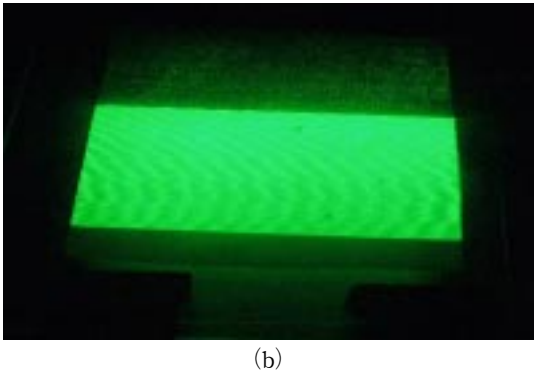
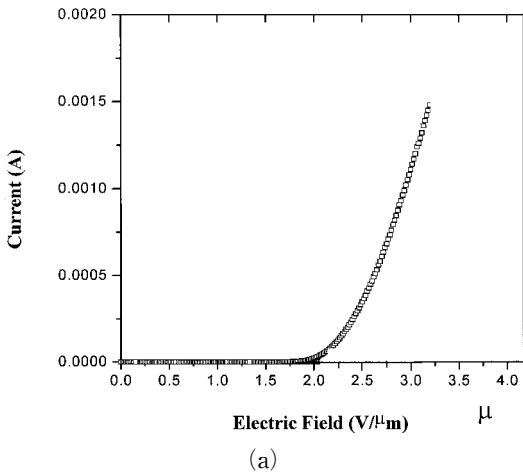
캐소드 및 애노드(anode) 기판으로는 soda-lime 유리를 사용하였다. ITO(indium tin oxide) 전극이 형성된 애노드 기판 위에 적색, 녹색, 청색 형광체로  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ , Al,

$\text{ZnS}:\text{Ag}$ , Cl을 슬러리법으로 도포하였다<sup>[11]</sup>. 진공 봉착 후 패널에 가해지는 대기압을 견디고 전자방출원과 형광체 사이의 일정 거리를 유지하기 위해 캐소드와 애노드 사이에 1.1mm 길이의 절연성 spacer를 장착하였다. 캐소드와 애노드를 정렬하여 체결한 후 패널 내부로 아르곤과 수소 혼합 가스를 흘려주며 430 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 유리 frit을 녹여 봉착하였다<sup>[12]</sup>. 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서  $1 \times 10^{-7}$  torr의 진공도까지 열배기하여 진공 봉착하였으며 진공 열배기 과정에서 Ti-Zr-V-Fe 합금의 비휘발성 getter를 활성화하여 패널의 패키징 공정을 완료하였다.

## III. CNT-FED의 구조 및 특징

탄소 나노튜브 페이스트를 스크린 인쇄하여 열처리 및 활성화 처리한 후 이극관 구조로 진공 챔버 내에서 측정된 나노튜브의 전계방출 특성 및 전면발광을 <그림 1>에 나타내었다. 이미지의 발광 영역은 대각 7.4인치이며 캐소드와 애노드 사이의 간격은 200 $\mu\text{m}$ 로 유지하였다. 탄소 나노튜브 페이스트의 전자방출 문턱 전계(threshold electric field)는 대략 2V/ $\mu\text{m}$ 로 매우 낮았으며 전계방출 균일도 또한 우수하였다. 탄소 나노튜브 페이스트의 전자방출 특성은 지금까지 보고된 단일벽 나노튜브의 특성과 거의 비슷한 결과를 보이고 있다.

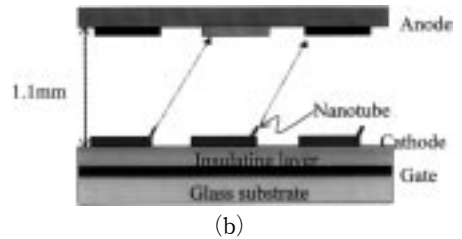
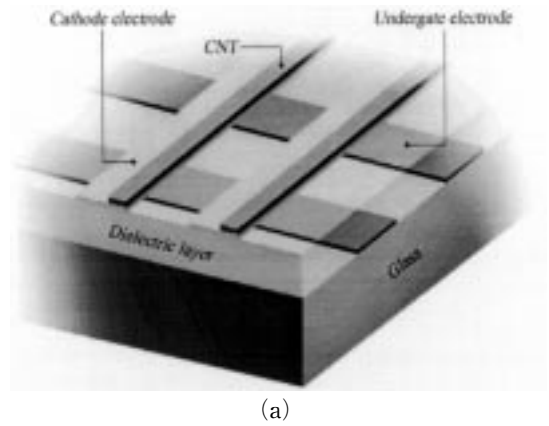
당사에서는 CNT-FED의 특성 파악 및 대면적화 가능성을 확인하고자 위와 같이 제조된 탄소 나노튜브 페이스트를 이용하여 지금까지 대각 4.5인치, 9인치, 15인치 크기의 이극관 구조를 갖는 CNT-FED를 세계 최초로 제작하였다<sup>[10,13,14]</sup>. 스크린 인쇄법으로 제작된 이들 CNT-FED는 서브픽셀(sub-pixel) 간의 칼라가 분리되었으며 VGA 해상도의 대각15인치 크기에서 상당히 균일한 전면 발광을 보였다. 스크린 인쇄법으로 제작한 15인치 CNT-FED로 칼라 동영상을 선보임으로써 CNT-FED의 대면적화, 저가격화, 고휘도화의 가능성을 충분히 제시하였다. 그러나 이들 CNT-FED는 이극관 구조로서 디



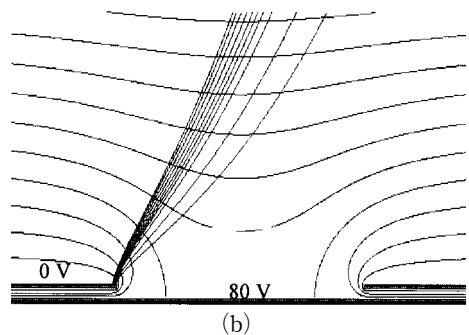
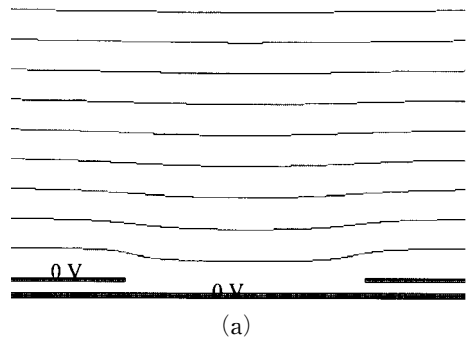
〈그림 1〉 (a) 인가 전계에 따른 탄소 나노튜브 페이스트의 방출전류 특성 및 (b) 전면발광 사진. 진공 챔버 내에서 캐소드와 애노드 사이의 간격은  $200\ \mu\text{m}$ 로 유지한 이극관 구조로 측정하였으며 이미지 영역은 대각 7.4인치임.

스플레이의 필수조건인 gray scale 및 고휘도, 저전압 구동을 달성하기 위해서는 삼극관 구조의 CNT-FED가 개발되어야 한다. 이러한 방향 하에서 당사가 개발 중에 있는 여러 가지 삼극관 구조의 CNT-FED에 대해 소개한다. 본 고에서는 under 게이트(gate) 삼극관, remote 게이트 삼극관, normal 게이트 삼극관 CNT-FED의 구조 및 동작특성에 대해 기술하고자 한다.

〈그림 2〉는 under 게이트형 CNT 캐소드의 입체 및 단면구조를 보인 것이다. 이 구조에서는 게이트 전극이 절연막 및 캐소드(cathode) 전극 아래에 형성되어 있으며 탄소 나노튜브 에미터

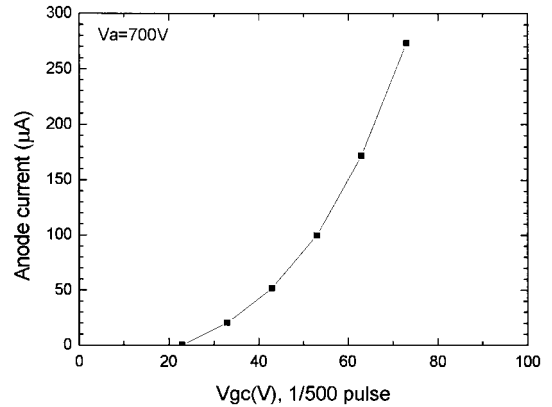


〈그림 2〉 Undergate형 캐소드의 (a) 입체 및 (b) 단면구조

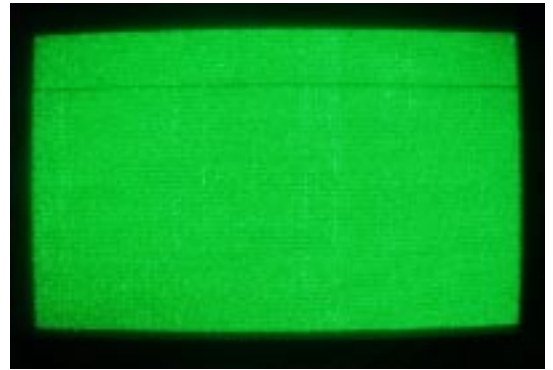


〈그림 3〉 Undergate 삼극관 CNT-FED의 전계분포 및 방출전자의 궤적에 대한 전산모사: 0V의 캐소드 전압에 대해 게이트 전압을 (a) 0V 및 (b) 80V로 변화

(emitter)는 캐소드 전극의 가장자리(edge)에 위치해 있다. 전극 및 절연막, 나노튜브 에미터는 모두 스크린 인쇄에 의해 형성되었다. Under 게이트 구조의 전계분포 및 방출전자의 궤적을 전산으로 모사하였다. <그림 3>에서 볼 수 있듯이 게이트 전압을 인가함에 따라 캐소드 전극의 가장자리에 전계가 집중되어 그곳에 있는 나노튜브 에미터로부터 전자가 방출된다. 방출된 전자는 전계의 영향으로 캐소드 전극 바로 위에 위치한 애노드 부위에 도달하는 것이 아니라 일정거리 만큼 이동한 위치에 닿게 된다. 방출 전자의 이러한 궤적을 고려하여 캐소드와 애노드를 정렬하여야 한다. <그림 4>는 under 게이트형 캐소드 구조의 전압-전류 특성이다. 캐소드와 애노드 사이의 거리를 1.1mm로 한 대각 7.4인치 패널에 대해 1/500 duty, 100 Hz의 조건으로 측정하였으며 이때 애노드 전압은 700 V이다. 전계방출 문턱 전압(threshold voltage)은 23 V였으며, 대각 7.4인치 패널의 구동에 필요한 총전압은 약 75 V이었다. Mo microtip을 사용한 Spindt형 FED에서는 애노드 전압에 따라 애노드 전류가 영향을 받지 않으나, 탄소 나노튜브를 에미터로 사용한 CNT-FED에서는 애노드 전압이 높을수록 애노드 전류가 증가한다는 것도 관찰되었다. 이는 탄소 나노튜브의 전계방출 문턱 전계가 약  $2\text{ V}/\mu\text{m}$ 로 매우 낮아 에미터로부터의 전자방출이 게이트 전계 뿐만이 아니라 애노드 전계에 의해서도 영향을 받기 때문이다. Under 게이트 삼극관 구조에서는 <그림 2>에서 볼 수 있듯이 나노튜브 에미터가 캐소드 판의 가장 높은 곳에 위치해 애노드의 전계에 직접 노출이 되기 때문에 게이트 전계와 애노드 전계가 나노튜브 에미터에 상보적으로 인가되어 전자를 방출시키는 것으로 판단된다. Under 게이트 삼극관 CNT-FED의 전면발광 이미지를 <그림 5>에 실었다. 패널의 작동영역 크기는 대각 7.4인치이며 픽셀 크기는  $831\ \mu\text{m}(\text{V}) \times 277\ \mu\text{m}(\text{H}) \times \text{RGB}$ 이다. 캐소드 및 애노드 사이의 거리를 1.1mm로 유지한 상태에서 캐소드 및 애노드 전극에 각각 0 V, 700 V의 dc 전압을 인가하였으며 게이트 전극에 80 V



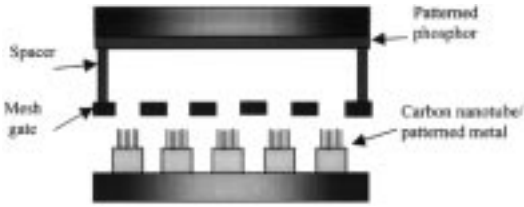
<그림 4> Undergate 삼극관 CNT-FED의 전자방출 특성. 대각 7.4인치 패널에 대해 캐소드와 애노드 사이의 거리를 1.1mm로 설정한 상태에서 1/500 duty, 100 Hz의 조건에서 측정하였음



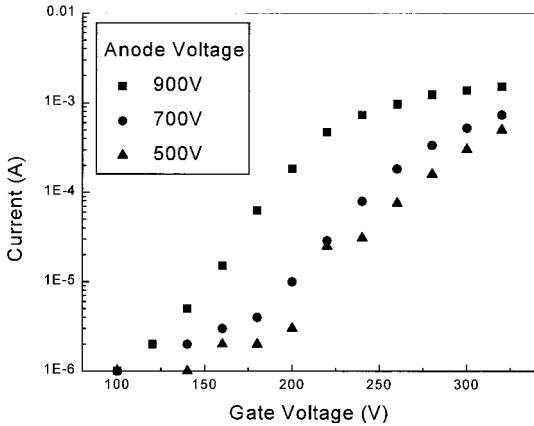
<그림 5> Undergate 삼극관 CNT-FED의 전면발광 이미지. 패널의 작동영역 크기는 대각 7.4인치이며 픽셀 크기는  $831\ \mu\text{m}(\text{V}) \times 277\ \mu\text{m}(\text{H}) \times \text{RGB}$ 임. 캐소드 및 애노드 사이의 거리는 1.1mm이며, 캐소드 및 애노드 전극에 각각 0 V, 700 V의 dc 전압을 인가한 상태에서 게이트 전극에 200 V의 펄스전압 (duty 1/500, 100 Hz)을 공급

의 펄스전압 (duty 1/500, 100 Hz)을 공급하였다. 대각 7.4인치의 면적에 대해 상당히 균일한 발광을 보이고 있다.

두번째 삼극관 CNT-FED인 remote 게이트형 캐소드 구조를 <그림 6>에 보였다. 캐소드와 애노드 기판 사이에 게이트 홀 및 게이트 전극이 형성되어 있는 그리드 판을 삽입하여 삼극관 구조를 제작하였다. 이 구조에서는 캐소드에 이극관 형태를 사용하거나 앞에서 언급한 under 게

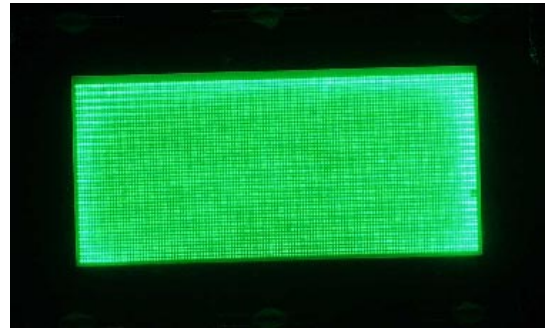


〈그림 6〉 Remote 게이트 삼극관 CNT-FED의 구조

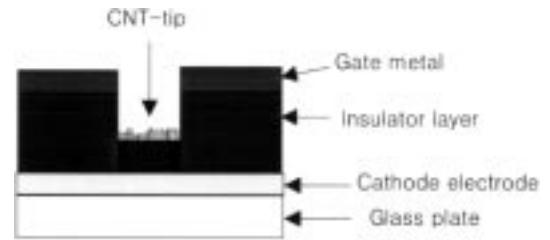


〈그림 7〉 Remote 게이트 삼극관 CNT-FED의 전계방출 특성

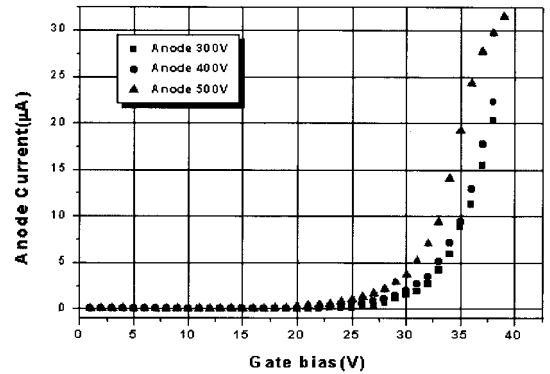
이트형 캐소드를 사용하여도 된다. Remote 게이트 구조에서는 캐소드 및 그리드, 애노드 판을 독립적으로 제작한 후 결합하기 때문에 캐소드 판에 캐소드 전극, 에미터, 게이트 전극을 일체형으로 형성하는 삼극관 구조에 비해 제작상 수월함이 있다. 〈그림 7〉은 remote 게이트 삼극관 CNT-FED에서 전계방출 특성의 일례를 나타낸 것이다. 500~900 V의 애노드 전압에서 전계방출 문턱 게이트 전압이 90~100 V 정도였으며 게이트 전압이 높아질수록 애노드 전류 또한 증가하였다. 각 전극에 인가된 전압, 그리드 홀 크기, 캐소드와 그리드 기판의 정렬 상태에 따라 그리드 누설 전류가 많이 변동한다. 또한 애노드 전압이 높아짐에 따라 전자가 그리드 홀을 통과하는 비율이 증가하여 애노드 전류가 증가하게 된다. 〈그림 8〉에 작은 크기의 remote 게이트 CNT-FED의 전면발광 이미지를 보였다. 여기에서는 애노드에 3kV, 캐소드와 게이트 사이에 250 V의 펄스전압(duty 1/500, 100 Hz)을 인가하였



〈그림 8〉 Remote 게이트 삼극관 CNT-FED의 전면발광 이미지. 캐소드 및 애노드 사이의 거리는 1.1mm이며, 캐소드 및 애노드 전극에 각각 0V, 3kV의 dc 전압을 인가한 상태에서 게이트 전극에 250 V의 펄스전압(duty 1/500, 100 Hz)을 공급



〈그림 9〉 Normal 게이트형 캐소드의 구조도.



〈그림 10〉 Normal 게이트형 캐소드의 전압-전류 특성

다. 이 구조에서 방출전자의 투과율을 높이기 위해서는 캐소드 판과 그리드 판이 정확히 정렬되어야 하며, 동작 전압을 낮추기 위해서는 그리드 홀 지름을 작게 만들어야 한다.

〈그림 9〉는 세번째 삼극관 CNT-FED인 normal 게이트형 캐소드의 일반적인 구조를 보여주

고 있다. 이 구조는 microtip FED의 구조와 유사하나 수십  $\mu\text{m}$  지름의 게이트 홀들이 형성되어 있으며, 콘형 금속 에미터 대신 후막 CNT 층이 형성되어 있다. 이렇게 제작된 normal 게이트형 CNT-FED의 전계방출 특성을 측정하였다. <그림 10>에서 보듯이 30  $\mu\text{m}$  게이트 홀을 가진 캐소드의 경우, 전계방출 문턱 전압은 약 20 V 정도로서 매우 낮으며, 발광 균일도 또한 매우 좋다. 동작 전압은 게이트 홀 사이즈, CNT 층의 표면 상태, 절연층 높이 등등의 변수에 좌우되며, 이러한 변수들의 최적화 및 방출 균일도 향상 등에서 큰 진전을 이루고 있다.

#### IV. 결 론

FED의 전자 방출원으로 탄소 나노튜브라는 신물질을 성공적으로 적용함으로써 CNT-FED라는 새로운 평판 디스플레이의 개발 성공 가능성을 보였다. 특히 당사에서는 개발 초기부터 CNT-FED의 대면적화 및 저가격화, 고품위화에 초점을 맞춰 CNT-FED가 개발되더라도 타 평판 디스플레이와 비교해 충분한 성능 및 시장, 가격 경쟁력 등을 가질 수 있도록 노력하고 있다. 당사는 이극관 구조의 CNT-FED에 이어 여러 가지 삼극관 구조의 CNT-FED에 대한 연구를 수행함으로써 카본 나노튜브 에미터에 가장 적합한 삼극관 구조를 도출하고자 한다. 최고의 성능을 위한 최적의 CNT-FED 구조를 개발함으로써 CNT-FED 분야의 기술을 선도하고 이를 통해 당사, 더 나아가 우리나라의 원천기술 확보에 기여하고자 한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Iijima : Nature **354** (1991) 56.
- [2] P. J. F. Harris : Carbon Nanotubes and Related Structures (Cambridge University Press, Cambridge, 1999), Chap. 9.
- [3] T. W. Ebbesen : Carbon Nanotubes (CRC Press, Inc., New York, 1997), Chap. 9.
- [4] B. B. Chalamala, Y. Wei, and B. E. Gnade : IEEE Spectrum, April (1998) 42.
- [5] W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte : Science **270** (1995) 1179.
- [6] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhass, J. Y. Dai, E. W. Seelig and R. P. H. Chang : Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2912.
- [7] P. G. Collins and A. Zettl : Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1969.
- [8] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai : Science **283** (1999) 512.
- [9] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio : Science **282** (1998) 1105.
- [10] 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** (1999) 3129.
- [11] J. E. Jang, J.-H. Gwak, Y. W. Jin, S. J. Lee, S. H. Park, J. E. Jung, N. S. Lee and J. M. Kim : J. of Vac. Sci. & Technol. B. **18** (2000) 1106.
- [12] N. S. Lee, H. W. Lee, J. Kim, S. Y. Jung, J. H. Choi, Y. J. Park, J. W. Kim, J. E. Jung, N. S. Park, S. H. Park, Y. W. Jin, W. B. Choi, J. K. Chee, and J. M. Kim : J. of Vac. Sci. & Technol. B. **18** (2000) 923.
- [13] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee and J. E. Jung : Dia. Rel. Mater. **9** (2000) 1184.
- [14] N. S. Lee, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, Y. S. Choi, I. T. Han, N. S. Park, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. Y., S. H. Jo, C. G. Lee, and J. M. Kim : Jpn. J. of Appl. Phys. **39** (2000) 7154.