

기술 특집

탄소나노튜브 전자 방출원의 개발 동향

한종훈(일진나노텍 나노기술연구소)

I. 개요

탄소나노튜브(Carbon Nano Tube : CNT)는 21세기 선도기술로 주목받고 있는 나노기술의 소재 부분에서 가장 유망한 나노소재 중의 하나로서, 최근에 CNT를 이용한 다양한 실용화 제품개발 노력이 활발히 진행되고 있다. CNT를 전자 방출원으로서 적용한 광소자, 즉 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display : FED)와 형광 표시관(Vacuum Fluorescent Display : VFD)과 같은 전계 방출 평판 표시소자(Field Emission Devices) 분야와 LCD-BLU 및 광원(Light source) 등이 주목을 받고 있다. 최근에 그 동안의 연구 개발 결과들을 토대로 시제품 수준에서 제품화 수준까지 발표되고 있다. FED는 30~40인치급 저가격-고화질 중대형 TV 시장에서, 광원은 고휘도 및 무수은을 특징으로 한 새로운 조명 기구로서 응용이 크게 기대되고 있다.

전자 방출원은 정보 디스플레이에 있어서 핵심적인 역할을 한다. 가열된 필라멘트에서 전자가 방출되는 열전자 방출(thermionic emission) 메커니즘에 의한 전자 방출원과 전계에 의해서 페르미 준위 부근의 전자가 터널링 현상에 의해 전자가 방출되는 양자 효과에 의한 전자 방출원이 있다. 전계에 의한 전자 방출은 열전자 방출과는 달리 가열할 필요가 없으며 전류량이 단지 전계에 의해서 조절이 되므로 원리적으로 바람직한 메커니즘이다.

금속 표면에서의 전계방출은 Fowler-Nordheim 법칙에 의해 표현이 된다. 일반적인 일함수를 갖는 금속 평면의 전계방출 문턱 전계(threshold field)는 대략 $10^4 \text{V}/\mu\text{m}$ 으로 상당히 높은 값을 보이게 된다. 일함수는 재료의 기본 물성이므로 크게 변화되기 어려우며, 전계의 집중과 관계된 구조인자가 전계방출에 큰 영향을 주게 된다. 이는 전계증계배수인 β 값으로 나타내어지는데, β 값이 클수록 전계의 집중은 커지며 따라서 전계 방출을 위한 문턱 전압은 낮아지게 된다. 식각과정을 거쳐 제작된 Spindt 형태의 전자 방출원은 μm 이하의 tip 직경을 갖고 있으며, 콘(cone) 형태를 갖는다. Tip으로부터 수 μm 상부에 게이트 전극을 두면 전자는 매우 낮은 전압에서도 방출이 된다. 하지만 Spindt 형태의 전

자 방출원은 높은 생산비용과 제한된 수명 등의 문제를 갖고 있으며, 수명저하의 주요 원인은 주로 잔류 기체에 의한 이온충돌에 의해 tip이 무뎌지게 되면서 일어나게 된다. 지난 수년간 FED와 마이크로웨이브 증폭기에 사용되어 온 나노 구조의 다이아몬드 전자 방출원의 경우에도 높은 전류밀도에서 구조가 불안정한 문제점이 있다.

CNT는 나노미터 크기의 직경을 갖고 있으며, 구조적 완결성, 높은 전기 및 열 전도도, 화학적 안정성으로 인해 최적의 전자 방출원으로 고려되고 있으며 다른 전자방출 소재과 비교하여 분명히 여러 가지 장점을 지니고 있다. CNT는 텅스텐과 같이 일반적으로 사용되는 금속의 전자 방출원이 아니며 공유결합으로 이루어진 구조를 지니고 있다. 단일벽 탄소나노튜브(Single walled carbon nanotube : SWCNT)는 단일 흑연층이 1~2 nm의 직경과, 수 μm 의 길이를 가지면서 원통형태로 존재하며, 다중벽 탄소나노튜브(Multi walled carbon nanotubes : MWCNT)는 여러개의 흑연층이 동심의 구조를 이루고 있다. [표 1]은 SWCNT 전자 방출원에 대한 특징을 정리하였다. 각각의 탄소원자는 다른 3개의 탄소원자와 sp^2 공유 결합을 이루고 있으며, 그 결과로 전자방출원 표면의 원자가 격자 이동하는데 필요한 활성화 에너지가 텅스텐에 비해 훨씬 큰 값을 갖게 된다. 이로 인해 CNT tip은 전계 방출을 위한 필요한 강한 전계(수 V/nm)에도 견딜 수 있다. 또한 다이아몬드나 비정질 탄소와 같은 필름 형태의 전계 방출원과는 달리, CNT는 큰 종횡비, cap 부분의 작은 곡률반경, 우수한 전기 전도성을 갖는다. 더욱이 CNT는 매우 큰 탄성계수 및 인장강도의 기계적 특성을 가지며, 화학적으로 안정하여 극한 조건이나 높은 온도에서도 산소 또는 수소가 존재하는 경우를 제외하고는 쉽게 반응성을 보이지 않는다. 또한, 탄소는 매우 낮은 sputter coefficients를 갖게 되어 양이온에 의한 충돌이 불가피한 경우의 전자 방출원으로 매우 적합하다.

1998년 이후로 CNT를 전자 방출원으로 사용하려는 연구 개발이 한국을 비롯하여 미국, 일본, 유럽 등 전 세계적으로 활발히 진행되어져 왔으며, 일본의 Saito, Uemura 등의 연구팀과 삼성SDI 등의 연구팀에 의해 발광 소자가 처음 개발

[표 1] SWCNT 전자 방출원의 특징

특징	SWCNT 전자 방출원	비교
크기	0.6~1.8 nm 직경 bundle 직경: 10~20 nm	전자선 리소그래피 선폭 구현~50 nm 수준
밀도	1.33~1.40 g/cc	Al: 2.7 g/cc
인장 강도	4.5×10^{10} Pa	고강도 합금~ 2×10^9 Pa
탄성	휩 후 복원 시 손상이 없음.	금속 및 탄소 섬유: 입계에서 휘어짐.
전류 밀도	최대 1×10^{13} A/cm ²	구리선: 최대 1×10^6 A/cm ²
전계 방출 turn-on 전압	1~3 V/ μ m	Mo-tip: 50~100 V/ μ m
열전도도	$\sim 6,000$ W/m·K	다이아몬드: 3,320 W/m·K
온도 안정성	2,800 °C (진공), 700 °C (대기)에서 안정함.	집적 회로내의 금속선: 600~1,000 °C에서 녹음.

되었다. 이후 전계방출 디바이스 분야는 지난 몇 년간 급격한 성장을 이루었으며, 최근 고휘도의 발광소자와 X-ray tube의 응용제품이 최근 시장에 소개된 바 있다. 평판 디스플레이, X-ray tube, electron-beam lithography(EBL)에 사용되는 전자원, 전자 현미경 등으로 CNT 전자 방출원 적용연구가 활발히 진행되고 있다.

본 고에서는 CNT 전자 방출원의 합성 방법과 음극소자 구현방법, 최근 관심이 되고 있는 CNT 전자 방출원의 휘도 균일도 및 수명 특성, CNT 전자 방출원의 국내외 전계 방출 소자 응용 적용에 관한 개발 동향 등을 최근 발표된 국내 외 논문자료 등을 바탕으로 간략히 소개하고자 한다.

II. CNT의 전계방출의 기본적 원리

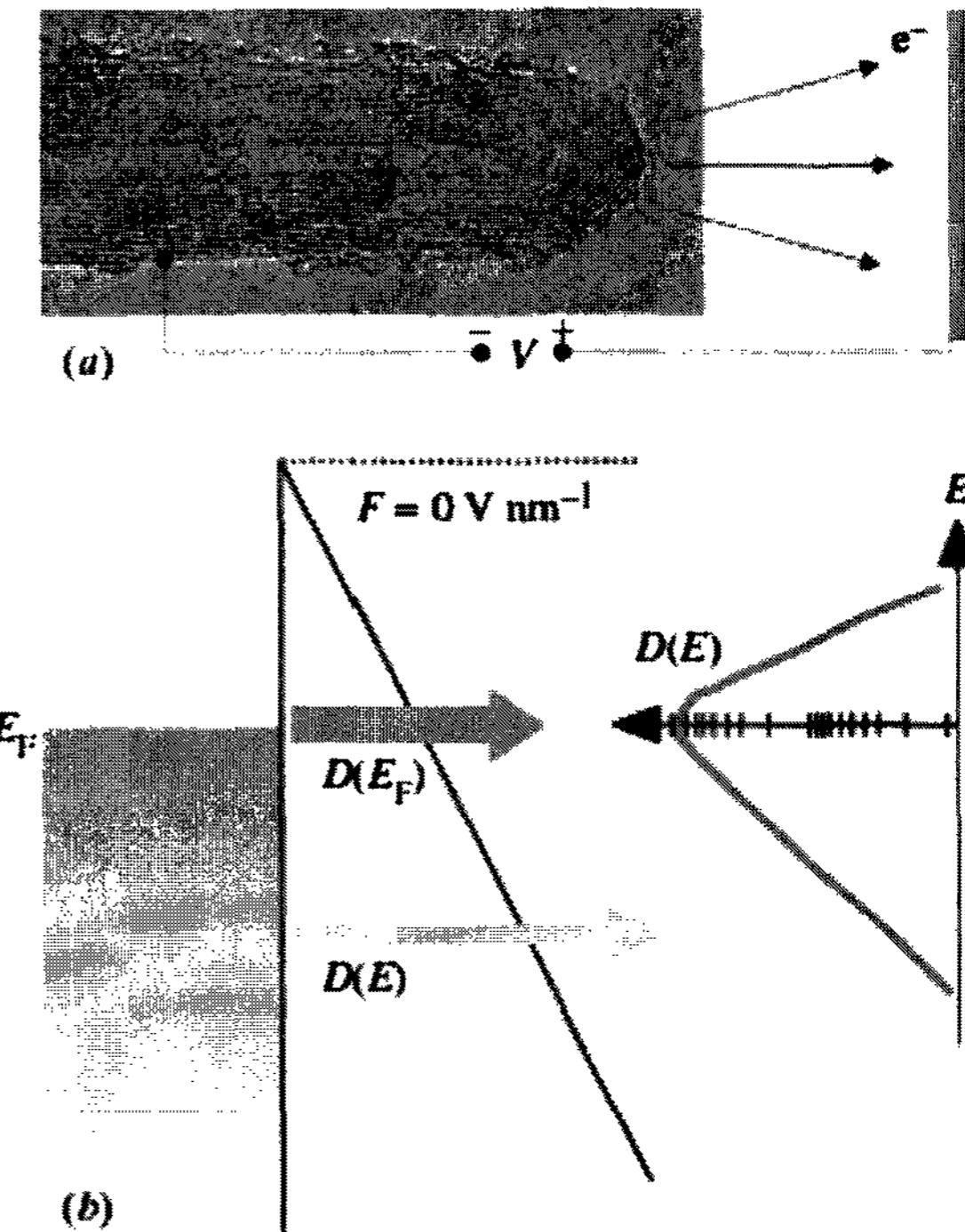
CNT는 [그림 1]에서 보는 바와 같이 tip 끝에 강한 전기장에 의해 전자를 방출한다. 전자 방출 거동은 CNT의 끝이 뾰족하며 금속성을 갖는다는 가정 하에서 이론적으로 예측이 가능하며, Fowler-Nordheim 이론에 의해 금속 표면과 진공의 전위장벽을 터널링하는 현상으로 표현될 수 있다. 전류 밀도는 다음식에 의해 표현된다.

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left\{ -\frac{8\pi\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3heF} v(y) \right\},$$

$$y = \frac{1}{\phi} \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}$$

여기서, ϕ 는 일함수, m 은 전자 질량, F 는 전기장, h 는 폴랑크 상수, e 는 전자 전하, ϵ_0 는 진공의 투자율이다. $t(y)$ 와 $v(y)$ 는 대략적으로 $t(y) = 1 + 0.1107y^{1.33}$, $v(y) = 1 - y^{1.69}$ 로 표현이 되며, 표면 전위장벽이 삼각형의 형태를 이룬다고 가정할 경우, $t(y)$ 와 $v(y)$ 는 모두 1이 되어 다음과 같이 간단히 표현될 수 있다.

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\phi/e} \exp \left\{ -6.83 \times 10^9 \frac{(\phi/e)^{3/2}}{F} \right\}$$



[그림 1] (a) 한 개의 CNT와 상대전극간에 potential 발생에 의한 전계방출실험 개략도 (b) 금속의 전자 방출원에 대한 전계 방출 모델^[6]

ϕ/e 는 eV를 단위로 표현된 일함수이다. 이 수식은 엄밀하게 0°K의 평평한 표면에만 적용이 되지만, 온도가 수백도인 뾰족한 tip에도 적용이 되는 것이 증명되었다. 높은 온도 영역에 있어서는 Schottky 방출과 thermionic 방출의 두 가지 다른 메커니즘이 관여하며, CNT의 경우에는 일반적인 금속과는 다르게 페르미 준위 부근의 density of states가 에너지에 무관하지 않기 때문에 위 수식은 다소 수정이 되어야 한다. 그렇지만 실험적으로 CNT의 전계방출은 5 eV의 일함수를 이용하여 위와 같은 간단한 수식으로도 대략적으로 기술될 수 있는 것으로 알려져 있다. Kelvin Probe 방법을 사용하여 4.6~4.8 eV 정도의 일함수가 측정되어졌

으며, 지수함수의 특징에 의하여 방출전류 J 는 전자 구조의 작은 변화나 가스의 흡착에 의한 일함수의 차이에 의해 매우 민감하게 변하게 된다.

전자 방출원을 설계할 때 방출원에 인가되는 전계가 최대가 되고 방출원의 일함수가 최소가 되도록 설계하는 것이 작은 인가 전압에서 큰 방출 전류를 얻는데 매우 중요하다. 전계를 증가시키는 방법으로는 외부 인가 전압을 증가시키는 방법이 있으나 이는 주변 회로와의 매칭 및 절연 파괴 전압에 의해 제한되며, 방출부와 전극 간의 거리를 줄이는 방법은 리소그래피의 한계에 제한을 받는다. 따라서, 방출부의 형상을 변화시키는 방법이 가장 효과적인데, 이에 관계되는 것이 전계 증배 계수 β 로 아래 식에 나타낸 바와 같이 전극에 인가되는 전압(V)과 이로 인해 방출부에 인가되는 전계(F)의 비례 상수이다.

$$F = \beta V, \quad \beta = kh/r$$

이 때, β 는 위의 식에 나타낸 바와 같이 비례 상수(k)와 방출부의 높이 h 에 비례하고, 반경 r 에 반비례하며 50~500 범위의 값을 갖는다. CNT 전자 방출원의 경우에도 형상에 따라 끝이 높고 뾰족한 텁일수록 β 가 크기 때문에 동일한 인가전압(V)에서도 방출부에는 큰 전계가 걸리게 된다.

III. CNT 전자 방출원 주요 합성법

CNT 전자 방출원은 현재 전기방전법, 레이저 증착법, HiPCO 방법, 촉매 CVD 방법 등을 사용하여 합성되고 있으며, 각각의 합성법으로 얻어지는 CNT는 종류와 물성이 서로 상이하다. 현재까지도 전류특성, 수명특성, 휘도 균일성을 만족시키는 CNT 전자 방출원을 확보할 수 있는 합성 방법이 개발되어 있지 않다. CNT 전자 방출원을 합성하기 위한 주요 합성법들에 대해 간단히 소개하고자 한다.

1. 전기 방전법(Arc discharge method)

흑연으로 이루어진 두 개의 탄소막대를 음극과 양극에 배치하고 수소 분위기 하에서 두 전극 사이에서 방전을 일으

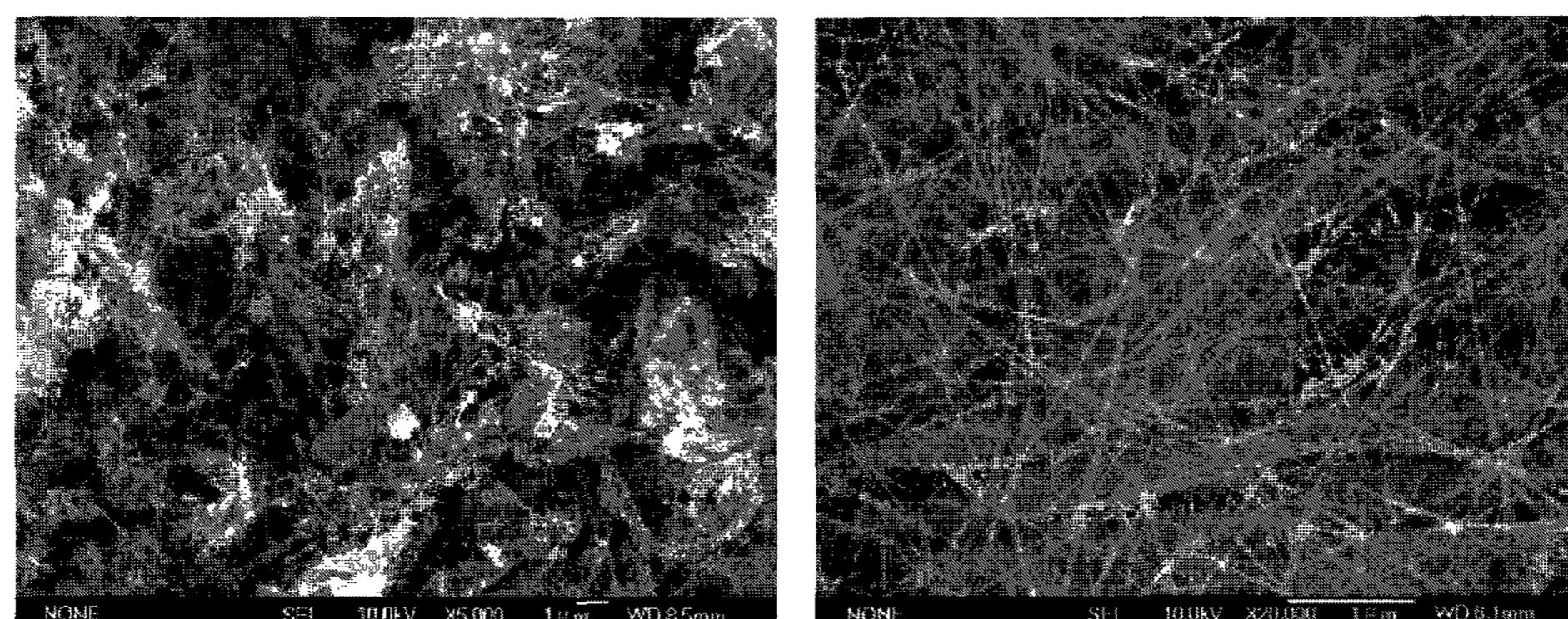
키면 발생된 다량의 전자가 양극으로 이동하여 양극의 탄소 막대에 충돌하게 된다. 이때 전자의 충돌에 의해서 양극의 탄소 막대에서 기화된 탄소 cluster들은 낮은 온도로 냉각되어 있는 음극의 탄소막대 표면 및 주변 챔버벽에 응축된다.

음극에서 응축된 탄소 생성물에는 CNT, 탄소나노입자 그리고 비정질 탄소가 포함되어 있다. 양질의 CNT를 합성하기 위해서는 음극을 냉각시키는 것이 필수적이며, 양극의 위치는 가변적이어서 전기방전이 일어나는 동안에 두 극 사이의 거리를 일정하게 유지시켜야 균일한 특성의 CNT를 제조할 수 있다.

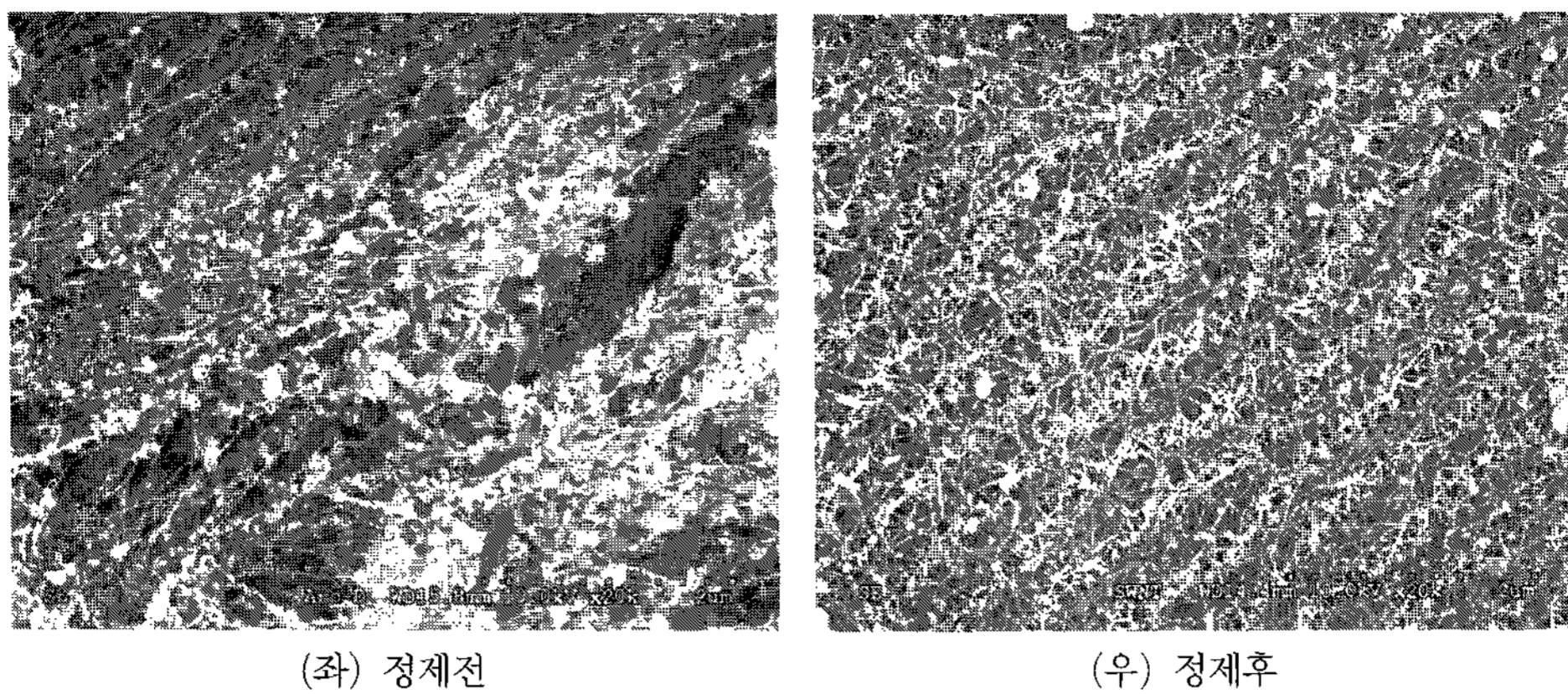
전기방전장치에서 두 전극 사이에는 일반적으로 직류 전원이 사용되는데, 20~40 V의 전압 범위에서 전류는 50~100 A 정도일 때 전기방전이 잘 일어난다. 안정적인 방전이 일어나는 두 탄소막대 사이의 거리는 1~2 mm 범위이다. 이런 방법으로 합성된 CNT는 일반적으로 MWCNT 구조를 가지게 되지만, 양극 탄소막대에 Co, Ni, Fe, Y 등의 금속분말 촉매를 적절한 비율로 혼합하여 전기방전을 일으키면 SWCNT를 합성할 수 있다.

MWCNT 생성물은 내부와 외부에는 각각 매우 단단한 core와 shell이 존재하는 실린더 형상이며, core와 shell 사이에 CNT와 탄소나노입자 그리고 흑연이 rod 형태로 존재한다. Core와 shell을 제거하면 순도 20% 정도의 CNT를 회수할 수 있으며, 회수된 CNT에도 여전히 탄소나노입자와 흑연이 불순물로 존재한다. 분쇄와 분산 그리고 분리의 정제 공정을 거치면 순도 50% 정도의 고품위 CNT를 회수할 수 있으며, 이 경우 잔류하는 불순물은 탄소나노입자와 정제과정에서 파괴된 CNT 조각 등이다. [그림 2]는 전기방전법으로 합성된 MWCNT의 SEM 사진이다. 이 MWCNT는 결정성이 매우 높고, 직진성이 매우 우수하여 수명측면에서 매우 뛰어난 CNT 전자 방출원을 제공할 수 있다. 생산성이 낮아 단가가 높은 것이 단점이다.

SWCNT는 금속 촉매를 사용하여 합성하므로, 좀 더 다양한 불순물이 포함된다. 우선 촉매 금속이 존재하고, 비정질 탄소입자와 구형의 흑연 입자 그리고 촉매를 둘러싸고 있는 카본 shell, 박편형태의 흑연 등의 불순물이 CNT와 공존하며, 정제전의 CNT 순도는 최대 35 wt.% 정도이다.



[그림 2] 전기방전법으로 합성된 MWCNT의 SEM 사진.



[그림 3] 전기방전법으로 합성된 SWCNT의 SEM 사진.

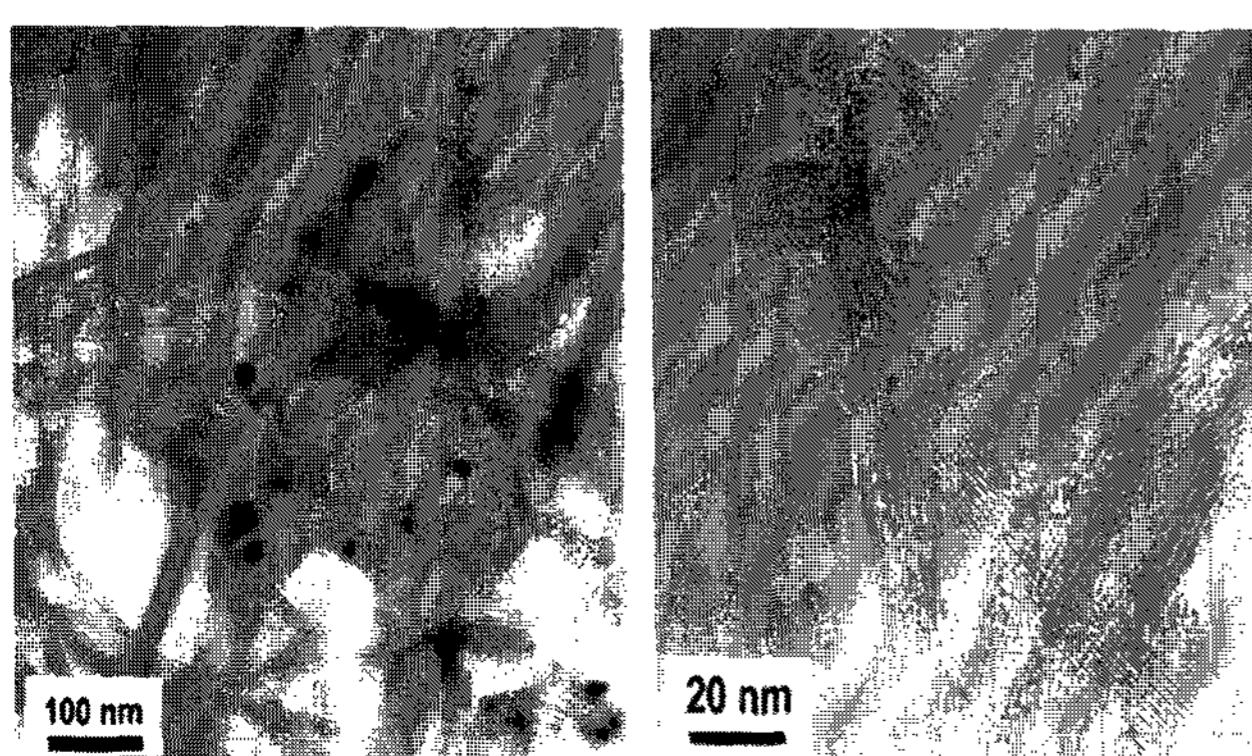
SWCNT 정제공정은 촉매 금속을 제거하기 위한 산 처리 공정과 탄소계 불순물을 제거하기 위한 열처리 공정 그리고 원심분리방법을 이용한 graphite 제거 공정 등이 포함된다. 현재 정제를 수행한 후의 고품위 SWCNT 순도는 55~65 wt.% 수준이며, 잔류 불순물은 주로 흑연 입자이다. 전기 방전법으로 합성된 SWCNT는 초기 전계방출 디바이스 개발에 있어서 가장 많이 사용되어 온 전자방출 소재이며, 현재도 꾸준히 사용되어지고 있다. 디바이스 구동에 충분한 전류밀도를 제공할 수 있지만 생성물 자체의 순도가 낮아서 에미터 tip 밀도가 낮고, 수명특성이 좋지 않는 것이 단점이다. 정제과정을 거친 후 순도를 증가시켜 에미터 밀도를 크게 증가시킬 수 있지만 번들 크기가 20 nm 이상으로 증가하고, 페이스트의 레이저 특성이 감소하여 정제과정을 거치더라도 특별히 전계방출 특성이 개선되지 않는다.

2. 레이저 증착법(Laser evaporation method)

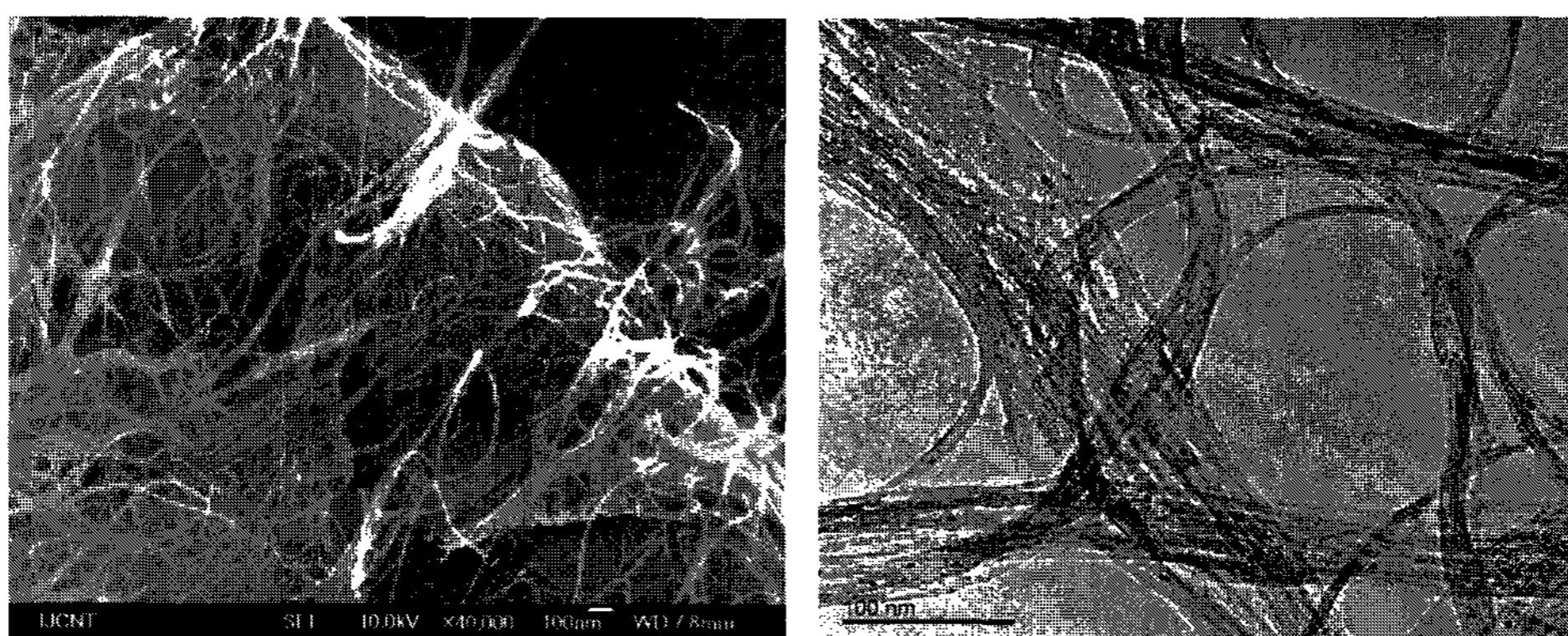
레이저 증착법은 1200°C의 가열로 내부에 있는 흑연 target에 레이저를 주사하여 흑연을 기화시켜 CNT를 합성하는 방법이다. 운반 가스로는 헬륨이나 아르곤 가스가 사용되고 가열로의 압력은 500 Torr 정도로 유지한다. Target에서 기화된 흑연은 냉각된 collector에서 흡착된다. 이와 같이 얻어진 응축 물질에는 MWCNT와 탄소나노입자가 섞여 있다. 순수한 흑연 target 대신에 Co, Ni, Fe 등이 혼합된 흑연을 target으로 사용하면 균일한 SWCNT를 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 튜브들은 역시 rope의 형태로 존재하며 [그림 4]은 레이저 증착법에 의해 합성된 CNT의 TEM 사진을 보여준다. 이 그림에서 여러 개의 SWCNT가 다발 모양으로 서로 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 레이저 증착법은 현재까지 알려진 CNT 합성법 중에서 가장 결정성이 우수한 방법을 제공한다. Dupont사에서 레이저 증착법으로 합성된 SWCNTs를 사용하여 전계방출 디스플레이용 CNT 페이스트를 제조하고 있다. 대량으로 합성하기에는 다소 부적합한 방법이며, 페이스트 제조과정에서 CNT의 열적 특성이 크게 감소하여 소성 과정에서 tip이 심하게 손상 받는 것으로 알려지고 있다.

3. HiPCO 방법

HiPCO 공정은 미국 라이스 대학의 스몰리 교수가 고안한 방법으로 역시 스몰리 교수가 창업한 CNI사가 이 공정을 이용하여 SWCNT 대량 합성기술을 개발하고 있다. 현재 SWCNT를 대량으로 합성할 수 있는 유일한 기술로 평가 받고 있으며 최근 5 ton/day급 장비를 개발하고 있는 것으로 알려지고 있다. 20 atm 이상의 압력과 1,000°C 고온 상태에서 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 의 촉매 전구체와 탄소 소스인 CO 기체를 동시에 혼합영역(mixing zone)에 노즐 분사 시킴으로서 SWCNT를 합성하는 방법이다. SWCNT 합성을 위한 적절한 크기의 촉매입자가 발생되는 핵생성 단계와 반응기체가 촉매금속 상에서 열적 분해되어 CNT가 성장이 되는 성장단계가 동시에 일어날 수 있는 조업 온도 및 압력 등의 조건 설정이 매우 중요하며, 이를 위해서 혼합영역에서의 촉매금속과 반응기체와의 혼합시간이 매우 중요한 공정 변수이다. HiPCO 방법은 전형적인 화학공정으로 연속공정이 가능하다. 정제전의 순도가 60 wt.% 이상으로 전기방전법으로 제조된 SWCNTs의 순도 35 wt.% 보다 고순도 CNT를 제공할 수 있기 때문에 많은 에미터 텁을 제공할 수 있다. 따라서, 현재 FED 관련업체에서 가장 많이 사용하고 있다. TGA 산화온도가 350°C 미만으로 열적 안정성이 매우 낮고



[그림 4] 레이저 증착법에 의해 합성된 SWCNT의 TEM 사진



[그림 5] HiPCO 방법으로 합성한 SWCNT의 SEM 및 TEM 사진

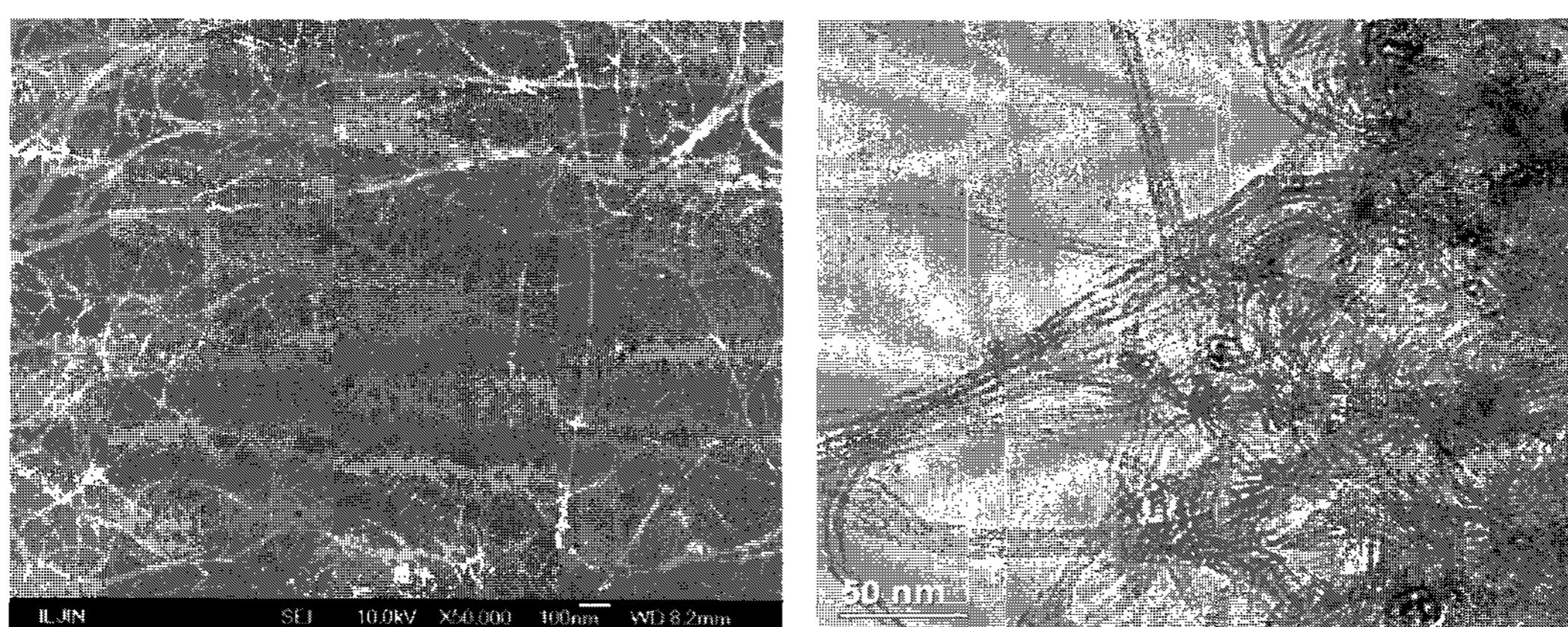
구조적 결정성이 타 합성법의 SWCNTs 보다 좋지 않기 때문에 전자 방출원으로서의 수명을 확실히 보장할 수 없다. 형광체를 비롯하여 FED 구조적인 요소들을 개선시켜 디바이스 수명을 증대 시키는 연구가 동시에 진행되어져야 한다. [그림 5]는 HiPCO 방법으로 합성한 SWCNT의 SEM 및 TEM 사진이다.

4. 촉매 CVD 방법(Catalytic Chemical Vapor Deposition method)

현재 대부분의 회사에서 진행하고 있는 촉매 CVD 방법은 Al_2O_3 , SiO_2 , 제올라이트, MgO 등의 다공질 세라믹계열 지지체를 기반으로 Fe , Co , Ni , Mo , Cu , V 등의 전이금속을 담지한 분말을 촉매로 사용한다. 금속이 담지된 촉매 분말상에서 나노크기의 금속입자가 형성되어 CNT가 성장하게 되는 것이다.

반응기 내부의 석영보트에 담긴 촉매 분말은 고온의 가열로에 둘러싸인 석영 반응관의 중앙에 위치한다. 500~1,000°C 정도의 반응 온도에서 C_2H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 등의 탄소를 함유한 기체들이 공급되면 CNT가 합성 된다. 촉매 담지법에서 가장 중요한 과정은 촉매의 합성이다. 촉매를 다공질 지지체에 담지하는 방법은 대표적으로 함침법(impregnation)과 공침법(co-precipitation)이 있다. 함침법은 다공

성 물질인 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 제올라이트, 마그네시아 등에 메탄올 용매로 녹인 금속의 전구물질(Iron nitrate, Cobalt nitrate, Nickel nitrate 등)을 가하여 액상에서 교반함으로써 금속 전구물질을 함침시키는 방법이다. 이렇게 함침된 금속 전구물질들은 진공 건조 과정을 통해서 결정수와 산화질소 성분을 잃고 금속 산화물 형태로 전환되며, 다공물질 구조상에 금속 산화물이 담지된 촉매를 얻을 수 있다. 담지된 금속 산화물은 최종적으로 반응 조건에서 수소에 의해 환원되어 CNT 합성을 위한 나노크기의 전이금속 입자가 된다. 이러한 방법으로는 사용된 촉매 전체의 무게기준으로 약 20% 정도의 전이금속을 담지할 수 있고, 실제 CNT 합성 실험에서 전체 촉매 양의 20~30배에 해당하는 CNT를 얻을 수 있다. 공침법은 함침법보다 효율적으로 금속을 담지할 수 있는 방법이다. 함침법의 경우 다공성 물질을 고체 형태로 사용하였으나, 공침법의 경우 다공성 물질도 전구물질 형태에서 출발하게 된다. 먼저 다공성 물질의 전구물질(Aluminum nitrate)를 물에 녹여서 역시 물에 녹인 금속 전구물질과 섞는다. 이 산성 용액과 암모늄 카보네이트의 염기성 수용액을 강한 교반 하에서 pH 6의 상태를 유지하면서 천천히 섞어주면 알루미나와 금속 산화물이 섞인 형태의 침전이 일어나게 된다. 이러한 침전이 바로 함침법에서 언급한 금속산화물이 담지된 다공물질과 같은 상태이므로 이를 건조시켜서 같은 방법으로 CNT합성에 이용할



[그림 6] 담체 전구체를 사용한 저직경 MWCNTs의 SEM 및 TEM 사진

수 있다. 공침법을 이용할 경우 금속산화물이 다공물질 표면에 보다 균일하게 분산시킬 수 있으므로 전체 촉매량의 최대 50~90%까지 전이금속을 담지할 수 있으며, CNT 합성량도 최대 촉매 양의 50배 이상의 CNT를 얻을 수 있다. 이와 같은 촉매 담지법을 이용할 경우, 촉매와 반응기체를 이용하여 쉽게 저온에서 합성이 가능하고 합성된 CNT가 분말 형태이므로 회수가 쉬우며, 투입된 촉매의 무게를 기준으로 최대 50배 이상의 CNT를 얻을 수 있으므로 고순도가 보장되며 자동화와 대량화가 아주 용이하다. 또한 지지체를 사용하므로 기상합성법에 비하여 금속 핵의 크기를 조절하기가 용이하여 비교적 일정하면서도 10 nm 직경의 CNT를 합성할 수 있다.

[그림 6]은 담체 전구체를 사용한 저직경 MWCNTs의 SEM 및 TEM 사진이다. 직경이 4~6 nm 수준이며, 라만 결정도 (IG/ID)는 7.0 이상이다. 이과 같이 10 nm 미만의 직경을 가진 MWCNTs 제품이 최근 미국의 Xintek사와 국내의 일진나노텍에서 비슷한 시기에 전자 방출원 사업화를 목표로 상품화 하였다. 이 제품이 비록 현재의 페이스트 제조 수준에서 FED에 부합하는 전류밀도 특성과 수명특성에서 부족한 것으로 알려지고 있으나, 최근 페이스트 제조방법이 조금 개선되면서 전류밀도 특성이 CNI사의 SWCNTs 제품보다 우수한 결과도 발표되고 있다. 저직경 MWCNTs에 대한 페이스트에서의 레올로지 특성, 즉 CNT분산문제가 해결 혹은 개선이 될 경우 전류밀도 특성과 함께 상용화에 가장 중요한 요소인 수명문제 역시 해결될 수 있을 것으로 전망된다.

IV. 단일 CNT 전자방출원

CNT 합성은 앞서 설명드린 바와 같이 전기 방전법, 레이저 증착법, 촉매 CVD법 등의 다양한 합성 방법을 통하여 생산될 수 있으며, 합성 방법에 따라 CNT의 구조와 형상이 크게 차이가 난다. 전기 방전법과 레이저 증착법은 3,000~6,000°C 높은 온도의 플라즈마에서 합성이 되며, 이로 인해 500~1,200°C 사이의 온도에서 합성되는 촉매 CVD법에 비해 높은 정도의 흑연화도(degree of graphitization)를 보인다. CNT의 결함은 열 및 전기 전도성, 기계적 강도에 영향을 주며, 이러한 특성은 전계방출 시 CNT의 가열 및 파괴에 영향을 미칠 수 있어서 전계방출 특성에 영향을 주게 된다. 일반적으로 SWCNT 직경은 1~2 nm, MWCNT 직경은 3~100 nm의 직경 분포를 보이며, 이로 인해 SWCNT 가 더 큰 전계 증폭 값을 갖게 됨을 예상할 수 있다. 일반적으로 SWCNT는 10~100개의 끓음을 갖는 다발 형태를 이루게 되므로 10~100 nm의 다발 직경을 가지게 되는데, 실제로 전계방출에 기여하는 tip은 다발중의 몇 개의 tip이 기여하는 것으로 알려지고 있다.

CNT의 종류에 따른 문턱 전계는 대략 2~3배 정도의 차 이를 보이고 있으나, Spindt tip이나 다이아몬드 재료에 비해 훨씬 작은 값을 나타낸다고 알려지고 있다. SWCNTs와

MWCNTs의 문턱 전압이 실험조건에 따라 비슷한 값을 보이기도 하는데, 그 이유는 SWCNT의 다발 직경이 MWCNT의 직경과 유사하기 때문이라고 알려지고 있다. 그러나, 일반적으로 SWCNT의 경우가 문턱전압이 낮다. SWCNT의 전류 안정성이 MWCNT 보다 우수하다고 평가 받고 있으며, 그 이유가 SWCNT의 구조적 완결성에 의한 것으로 설명되고 있으나 정확한 문턱 전계 값은 cathode가 어떤 형태로 제작이 되었는지 혹은 측정방법에 따라 크게 달라지게 된다.

단일 CNT에 대한 전계방출 특성은 전계방출 메커니즘을 이해하는데 매우 중요하다. Zhou 그룹에서 발표한 총설 논문을 살펴보면 graphite fiber 끝에 한 가닥의 MWCNT를 부착하여 단일 CNT에 대한 전계방출 실험으로부터 상온에서 80 V의 인가 전압에서 대략 0.1~1 μA의 전류를 보였으며, open tip의 경우가 전류 값이 증가하였다. 또한 electron holography 실험을 통해 CNT 주위의 전계 세기 및 분포를 분석하여, 전계는 측벽의 결합부분이 아니고 CNT의 tip 끝에 집중되는 것을 보여주었다.

결함이 전혀 없는 SWCNT의 field emission microscopy 영상을 통해 높은 정도의 공간적 대칭성을 갖고 있음을 알 수 있었으며, 최근에 반복적인 field evaporation cycle 실험을 통해 다양한 cap의 상태가 존재할 수 있음이 증명되었다. 전계방출에 의한 전류값이 SWCNT cap의 전자 구조와 CNT의 온도에 의존함이 확인되었다. Density-functional theory 계산 결과에 따르면, 전계방출 시 tip 끝에 걸린 높은 전계는 흡착물을 안정화시키며, 이온화 (ionization) 전위를 낮추어 전자 방출이 더 용이하게 할 수 있다고 한다.

CNT는 매우 높은 전류를 방출시킬 수 있으며, 단일 MWCNT는 100시간 이상 동안 2 μA 정도의 전류를 안정하게 방출할 수 있음이 밝혀졌다. 급격한 파괴는 전류값이 0.2 mA 정도가 되었을 때 나타났으며, 전계 방향으로 정전기력에 의해 배향되는 것도 관찰되었다. 표면이 깨끗한 단일 SWCNT는 전류값 2 μA까지 파괴되지 않았으며, 이는 대략 10^8 A/cm^2 에 해당하는 전류 밀도이다. 이론적인 예측에 의하면 cap이 열린 SWCNT가 그렇지 않은 것에 비해 훨씬 우수한 전계방출 특성을 보이며, 이는 결합 상태와 일함수 감소에 의한 전자적인 영향에 기인하는 것으로 알려져 있으나, 아직까지 실험적으로 증명된 바는 없다.

Saito 등은 DWCNT (Double walled carbon nanotube)를 사용하여 CNT tip을 제작하고, 전계에 의해 전자가 방출 시 sublimation 현상과 DWNT-bundle의 splitting 현상이 심하게 발생함을 in-situ TEM 분석실험을 통하여 시각적으로 데모한 바 있다. SWCNT의 경우에도 SWNT bundle tip이 심하게 요동함을 실험적으로 관찰하였다. 이들은 CVD 방법으로 만든 무배향성의 MWCNT의 경우, 전계를 인가하였을 경우 anode 방향으로 CNT가 수직 배열되었으나 전계를 없앨 경우 다시 원래 위치로 가역적으로 복원됨을 역시 in-situ TEM으로 데모하였다.

V. Cathode 구현 방법

단일 CNT는 낮은 turn-on 전압과 높은 전류밀도를 갖는 우수한 전자 방출원이며 이와 같은 전계방출 특성은 CNT의 독특한 구조와 화학결합에 기인한다. 하지만 수백 개~수백만개 이상의 CNT를 이용하는 거시적인 관점의 cathode는 상황이 매우 복잡하다. 단일 CNT의 전계방출 특성과 거시적인 cathode의 전계방출 특성 사이의 correlation을 정확히 이해하는 것은 학문적인 도전뿐만 아니라 상용화에 있어서 매우 중요한 선결과제이다. Cathode를 구현하는 방법은 CNT 분말을 합성한 후 유리기판에 다양한 첨가물을 이용하여 부착하는 페이스트(paste) 방법과 기판상에 전극금속과 촉매금속을 e-beam 등으로 증착한 후 CNT 전자 방출원을 직접 성장시키는 방법이 있다.

1. 페이스트 법

CNT는 페이스트 공정을 통해 유리기판에 부착할 수 있으며 이와 같은 방법의 장점은 공정이 매우 간단하며, 대면적 공정이 가능하다는 점이다. 전기방전법이나 레이저 증착법, 촉매 CVD로 합성된 고품질의 CNT를 선택적으로 사용할 수 있으며, 이로 인하여 낮은 turn-on 전압을 보이게 된다. 지금까지 구현된 대부분의 소자들은 이와 같은 방법을 이용한 것이다. 페이스트 제조과정에서 페이스트의 전기저항을 감소시키기 위해 ITO 분말 등의 전도성 충전재를 사용되며, 기판 표면위에 CNT 고착을 위한 glass frit과 기타 첨가제를 혼합한다. 유기 바인더 성분으로는 TP(α -terpineol)와 EC(Ethyl Cellulose)의 혼합물이 흔히 사용되며 CNT의 함량 등을 조절함으로서 페이스트의 점도 제어가 가능하다.

페이스트 제조과정을 좀더 구체적으로 살펴보면 우선 CNT와 glass frit, 전도성 충전재 그리고 기타 첨가제들을 알코올 계통의 용매에 혼합한 후, 고속 균질기를 사용하여 수 시간 동안 처리한다. 이 과정에서 탄소나노튜브 응집체의 분쇄와 분산뿐만 아니라, 원료들 사이의 균일한 혼합이 이루어지도록 유도한다. 균질화 과정이 완료된 후, 130°C의 오븐에서 완전히 건조시켜 고형 상태의 CNT 혼합물을 회수하며, 이를 유기 바인더와 혼합한 후 3-roll mill을 이용하여 장시간 처리한다. 3-roll mill에 의한 처리가 완료되면 프린팅을 하기에 적당한 점도의 페이스트를 제조할 수 있다. 3-roll mill의 역할은 페이스트 내에 혼합되어 있는 원료들의 응집체를 물리적으로 분쇄하고 페이스트를 균질화하는 중요한 역할을 하게 된다.

제조된 페이스트는 패턴을 가진 스크린 마스크를 이용하여 유리기판에 인쇄하며, 200°C 정도의 온도에서 짧은 시간 동안 pre-heating을 하여 패턴 형상을 유지시킨다. 패터닝은 평면 디스플레이와 같이 픽셀이 정의 되어야 하는 분야에서는 핵심적인 공정이 된다 Pre-heating이 끝난 기판 시료는 고온의 산소분위기에서 1시간 정도 열처리를 수행하여

유기 잔류물을 제거하고, 열처리가 완료된 기판 시료는 CNT가 외부에 도출될 수 있도록 플라즈마 etching과 같은 활성화 단계를 거쳐 CNT cathode를 최종적으로 얻게 된다. 활성화 단계는 cathode의 성능을 결정적으로 좌우하는 아주 중요한 단계이다.

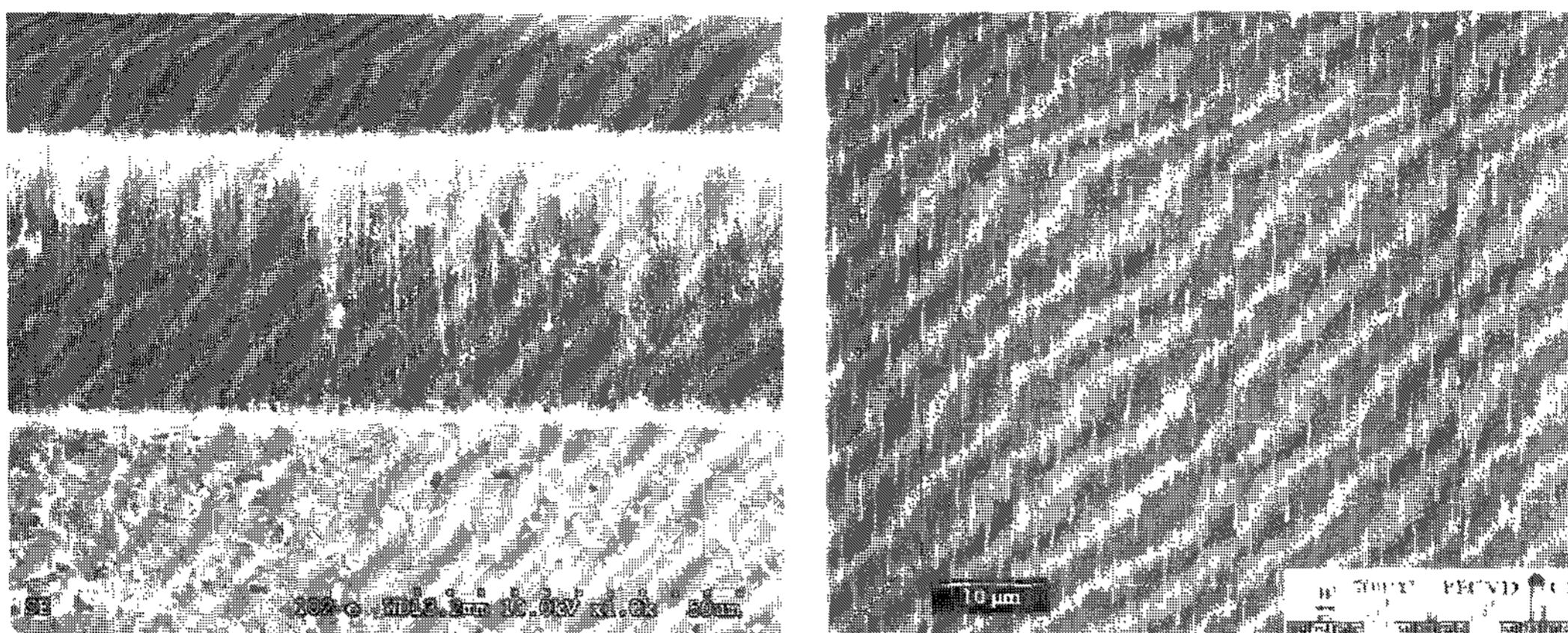
비록 페이스트 법이 간단하고 비교적 좋은 결과를 보이지만, FED에 적합한 최소 $10^5/\text{cm}^2$ 개 정도의 유효한 CNT 팀을 생성시키는 것은 현재까지 매우 어려운 과제로 남아 있다. 실제로 매우 적은 수의 팀만이 전계방출에 기여하여 emission site의 밀도는 $10^3\sim 10^4/\text{cm}^2$ 개 정도에 불과한 것으로 알려지고 있다. 이로 인해 디스플레이로의 응용에 있어서 수명이나 휘도 균일도를 충분히 만족시키지 못하고 있으며, 따라서 페이스트 내의 CNT 분산이나 형상제어에 대한 기술이 필수적으로 요구된다.

이상적인 전극의 경우 모든 전자 방출원은 같은 규격을 가지며 균일한 전계방출을 보여야 한다. 그러나 소수의 CNT만이 전계방출에 기여하므로, 굳이 한 가닥의 CNT를 성장하거나 부착시켜 단일 CNT에 대한 연구가 무의미하게 될 수 있다. 그래서 CNT 형상과 전계방출 특성에 대한 관계를 파악하는 것이 매우 어려우며, 더욱이 전계방출에 관여하는 CNT와 관여하지 않는 대부분의 CNT가 소재 특성이 상이할 수 있기 문제를 더욱 복잡하게 만든다. 그밖에 CNT의 종류, CNT의 밀도, 종횡비, 배향성, CNT와 기판의 상호영향, 균일도 등이 전계방출 특성 연구에 모두 고려되어야 할 요소이다.

전자가 CNT tip 끝에서 방출되기 때문에, 수직으로 정렬된 CNT가 무배향성의 film에 비해 높은 전류 밀도를 보일 것으로 생각될 수 있으나 field screening의 효과에 의해 항상 그렇지 않다. 계산 결과에 따르면 field screening을 최소화하기 위해서는 각각의 전자 방출원은 tip 높이보다 1~2배 멀리 떨어져 있어야 한다. 그렇지만 대부분의 CVD로 수직 성장된 MWCNT는 높은 tip 밀도를 보이게 되고, 따라서 전계방출 특성이 기대만큼 나타나지 않는다. 실제로 잘 정렬된 MWCNT 전계방출 특성은 무방향성의 MWCNT film과 크게 다르지 않다. 여러 연구팀에서 촉매의 위치를 패터닝하여 CNT 또는 나노 fiber의 거리를 조절하고 이에 따라 screening 효과를 줄이는 연구를 진행하고 있으나, CNT 밀도의 감소에 따른 cathode의 수명 저하가 일어날 수 있는 우려도 있다. 그러나, 최근에 페이스트 방법이 여러 문제점들을 노출하면서 thermal CVD 방법에 의한 CNT 직접 성장법이 재조명 되고 있다. 무방향성의 CNT의 경우 통계적으로 전계 방향으로 배열된 것과 전계에 의해 정렬이 되는 것에 의해 전자 방출이 일어나게 되며, CNT의 밀도가 어느 정도 보장되기 때문에 수명 증가에 기여할 수 있다. LCD-BLU와 같이 세밀하게 패턴화를 요구하지 않는 전계방출 디바이스에 적용이 될 것으로 생각된다.

2. CNT 전자방출원 직접 성장법

전계방출 소자를 만드는 다른 방법은 thermal CVD 혹은



[그림 7] Thermal CVD 방법 및 plasma CVD 방법을 이용한 패턴 성장된 CNT 형상

plasma CVD법을 사용하여 유리 기판 위에 CNT를 직접 성장시키는 것이다. 탄소 source는 탄화수소 가스이며, 촉매는 Fe나 Ni과 같은 금속 촉매를 사용한다. [그림 7]은 Thermal CVD 방법과 plasma CVD 방법을 이용하여 성장된 CNT 형상이다. [그림 7]의 오른쪽 그림에서 보듯이 패턴화된 촉매에서 CNT도 동일한 패턴을 갖고 성장하게 되며, 이러한 patterning 방법으로는 photo-또는 e-beam lithography 등이 있다.

CNT의 밀도는 기판에 증착된 촉매의 수에 의해 조절이 가능하며, 밀도 조절은 전계방출 특성을 좌우하는 매우 중요한 요소이다. CNT의 직경은 증착된 촉매 입자의 크기에 의존하며, 일정한 나노크기의 촉매 입자를 불활성의 기판에서 에칭과정을 통해 조절 할 수 있으며, 최근 NEC 등에서는 기판위에 SWCNTs를 합성하는 기술을 발표하였다. 100 nm의 큰 Ni 입자를 사용하여 균일한 직경과 길이를 갖는 정렬된 CNT를 합성하는 경우, tip의 직경은 49 ± 2 nm이며 길이는 5.9 ± 0.4 μm 이었다. Thermal CVD법이나 plasma CVD법은 CNT 전자 방출원 밀도의 제어가 가능하도록 하지만 합성된 CNT의 품질이 아크 방전법이나 레이저 증착 법에 비해 좋지 않다는 점이 단점이 있다. 또한 페이스트법과 같이 CNT 전자방출원이 cathode 표면에 강하게 고착되어 있지 않아서 전계방출 시 CNT가 탈락되는 경우가 발생하며, 이것이 arcing 발생의 원인이 되기도 한다. 대면적 공정이 매우 힘든 것으로 알려지고 있으며, 대면적 공정이 필요한 경우에는 thermal CVD 방법보다는 저압에서 반응 기체 균일한 확산이 용이한 플라즈마 방법이 유용할 것으로 판단된다.

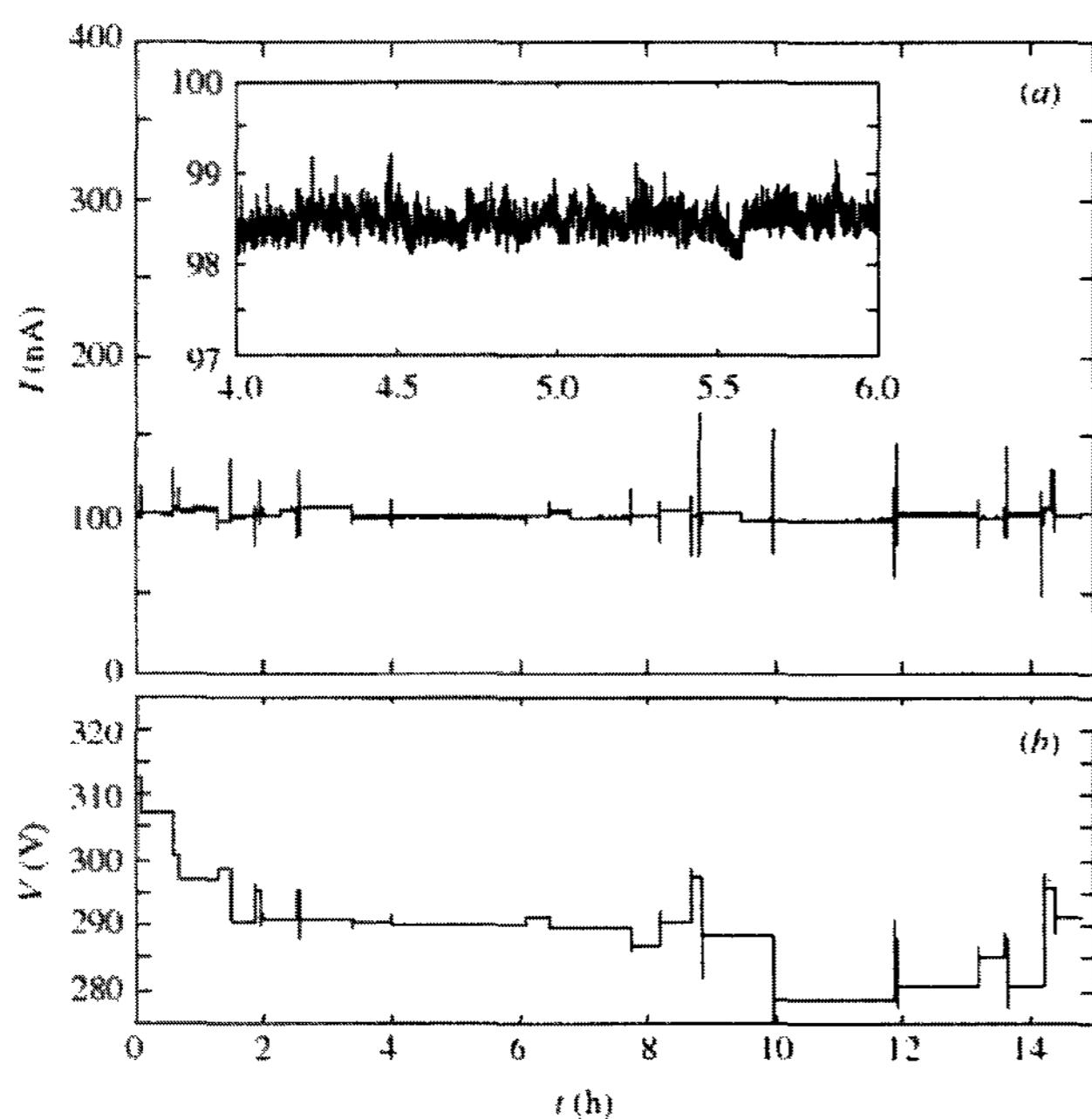
CVD법이 촉매가 존재하는 경우 합성이 가능하기 때문에, gate 구조에 CNT를 합성하는 것 역시 가능하다. 이러한 gate 구조는 픽셀 단위의 전계방출을 작은 전압차(수십 volts)로 제어할 수 있으며, 큰 면적의 전계방출 소자를 구현할 수도 있다. 그리고 tip과 같은 구조물 위에도 직접 성장시킬 수 있는 장점이 있어 피라미드 형태의 Si tip 위에 직접 성장시켜 AFM tip으로 활용하거나, tip 위에 성장시켜 더 집중된 전계를 구현할 수 있다. 미국의 해군연구소에서 이와 같은 연구를 진행하는 것으로 알려지고 있다.

VI. 전계방출 안정성(Emission Stability)

상온에서 전계방출은 시간에 따라 fluctuation을 가지게 된다. 이는 전류밀도가 전계 또는 일함수에 지수 함수적으로 변하기 때문에 나타난다. 가스 분자의 흡착에 의해 일함수가 변화하거나 cap의 geometry가 변할 경우 전류밀도에 큰 영향을 주게 된다. 극 진공에서도 가스 분자의 흡착이 방지 되기 어려우며, 흡착된 가스 분자는 CNT의 표면을 따라 확산을 하여 cap 부분에 이르게 된다. 이로 인해 CNT의 구조 및 전자 구조에 변화를 가져오게 된다. 다행히 CNT의 경우 탄소 원자사이는 공유결합으로 이루어져 있어 높은 전계에 의해서도 탄소원자의 표면 확산이 쉽게 일어나지 않는다. 이러한 특성에 의해 CNT는 micro-amperes에서도 안정한 매우 작은 point source로 사용될 수 있다. 더욱이 CNT는 매우 큰 기계적 성질을 가지며 화학적으로 안정하고, sputtering에 저항성을 가진다.

전류의 fluctuation를 줄이는 방법으로는 첫째 CNT의 표면을 깨끗이 하는 것이다. 표면이 깨끗하지 않은 CNT의 경우 전류 변동폭이 초기의 4배까지도 가능한 것으로 알려져 있다. CNT를 $1,000^\circ\text{K}$ 이상의 극진공하에서 흡착된 분자나 불순물을 $1 \mu\text{A}$ 이상의 전류를 수분동안 흘려주어 자체적으로 가열이 되도록 해준다. CNT가 가열 후 상온으로 되돌아 올 경우, 다소의 fluctuation이 존재하며 비교적 큰 전류의 변화가 나타난다. 이러한 전류의 변화는 [그림 8]과 같은 active current regulation을 통해 제어가 가능하며 수 $M\Omega$ 의 저항을 직렬로 연결하여 사용하게 된다. Electron holography 실험에 따르면 cap 부근의 전기장의 세기는 방출되는 전류량과는 거의 상관없이 일정한 것으로 나타났으며, 전류량은 전기장의 세기에는 크게 민감하지 않는 것으로 생각된다.

전계방출 안정성은 흡착된 분자가 계속적으로 CNT에서 떨어지는 $600\text{--}900^\circ\text{K}$ 부근에서 증가될 수 있는 것으로 알려졌다. 만약 전자 방출원이 자체적으로 가열이 될 경우에는 외부 가열 없이도 안정된 전류 값을 얻을 수 있다. 표면이 깨끗한 CNT의 경우 가스 분자에 매우 민감하며 특히 산소



[그림 8] Active current regulation을 통해 안정화된 방출 전류^[6]

와 같이 CNT를 파괴할 수 있는 분자의 경우 더욱 그렇다. 부식성이 없는 가스의 경우 전류 fluctuation 증가를 가져 오지만 가스가 제거될 경우 안정성은 다시 회복된다. 전류밀도에 대해 수 % 미만의 변화를 보이면서 안정도를 유지하기 위해서는 진공도는 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ mbar가 되는 것이 바람직하며, 진공도가 낮아질 경우에는 산소와 수증기의 분압을 줄이는 것이 매우 중요하다.

VII. 수명특성(Lifetime)

전자 방출원에 요구되는 여러 특성 중에서 전류밀도 및 휘도 균일도 특성은 그 동안 많은 연구자들의 노력으로 크게 향상이 되었으나, 수명특성은 현재도 상업화에 있어서 가장 큰 문제가 되고 있다. 전자 방출원으로 단일 CNT의 수명은 수백 시간 이상으로 길다. Bonard 연구팀에서 수행한 수명실험 결과는 4개의 CNT의 전자 방출원을 온도 800 K, 비교적 높은 진공도인 2×10^{-10} mbar 조건에서 100 nA의 전류를 흘린 경우에 16개월 이상 파괴되지 않았다고 보고하고 있다. 그러나, 실제 디바이스에서는 단일 CNT 방출원 뿐만 아니라 거시적인 cathode에서의 CNT 방출원 array 두 경우에 모두 파괴가 발생한다. 현재의 cathode 제조 수준은 소수의 CNT 텁에만 전계가 집중이 되고 있으며, 일단 초기에 전계방출에 기여하는 tip이 파괴가 시작이 되면, 파괴 현상은 급격이 일어나는 것으로 알려지고 있다. 또한 CNT array에서의 전자방출이 edge 부분의 CNT가 상당 부분 기여를 하기 때문에 수명이 충분히 보장되고 있지 않다. 수명에 결정적으로 영향을 주는 파괴 현상에 대한 확실한 원인을 알 수 없으나 가능한 이유를 생각해 볼 수 있다. 첫

째, 정전기적 원인에 의한 휘어짐 또는 기계적 스트레스로 인해 tip의 형태나 tip 주위가 변형을 일으켜 주위의 전계를 변화시킬 수 있다. 전계에 의한 스트레스를 CNT 전체 표면에 대해 국부적인 stress tensor를 적분하여 이론적으로 구할 수 있으며, 실제로 CNT에 상당한 스트레스를 가함이 밝혀졌다. 전계에 의한 스트레스가 CNT 자체의 기계적 강도를 초과하거나 혹은 CNT가 기판에 부착된 힘보다 강할 경우 CNT가 탈락되어 전자 방출원의 기능을 상실할 수 있다. 둘째, 높은 전류가 CNT의 파괴를 가속화 시킬 수 있다. SWCNTs 경우 300 nA~1 μ A 사이의 한계 전류 이상으로 흐를 경우 field evaporation에 의하여 전계방출 특성 감소가 발견된다거나 tip 끝이 형상이 열화에 의해 변형됨이 관찰된다. MWCNTs 경우 전계방출 시간에 따라 길이가 감소하거나, 외벽이 손상되는 현상이 나타났다. 일반적으로 MWCNTs의 경우 10 μ A 정도가 한계전류이지만 1 μ A 이하의 전류 이하에서 안정되고 긴 수명을 보이게 된다. CNT 전자방출원의 한계 전류값에 대한 실험자료를 확보할 수 있으면 수명확보를 위한 CNT cathode 설계를 CNT tip 밀도 조절 측면에서 접근할 수 있다. 이럴 경우 모든 CNT tip의 규격이 동일해야 된다는 가정이 있어야 한다. CNT 전자 방출원을 합성하는 연구팀들은 이와 같이 CNT의 규격을 균일하게 합성하는 방법을 찾는 것이 매우 중요한 과제이다. CNT 자체의 저항과 기판과의 접촉저항 역시 전자 방출원 파괴에 다소간에 영향을 줄 수 있다. 1 μ A 이상의 고전류가 CNT에 흐를 때 tip의 온도가 joule heating으로 인해 1,000K 이상으로 상승할 수 있으며, 산소와 같은 기체가 잔류가스로 존재할 때 CNT를 산화시켜 tip를 파괴할 수 있다.

셋째, 잔류 가스가 중대한 영향을 미치게 된다. 이온화 된 가스분자에 의해 비 가역적인 CNT 파괴가 이루어질 수 있으며, 패널 내부에 존재하는 산소나 수증기에 의한 공격은 Ar이나 H₂에 비해 비 가역적인 전류의 감소를 가져오게 된다. 또 다른 파괴 메커니즘은 arcing에 의한 것이며, 전자 방출이 일어나는 동안 양극과 음극 사이에 arcing이 발생할 수 있다. 이러한 arcing은 다이아몬드나 DLC(Diamond like carbon) film에서도 흔히 발견되었으며, 대부분 높은 전류, 음극과 양극에서의 out-gassing 또는 국부적인 cathode 재료의 evaporation, spacer 등의 구조적인 문제 등에 의해 양극과 음극 사이에 전도 channel이 형성되어 발생하게 된다.

VIII. CNT 전자방출원 개발 및 응용기술 동향

1. CNT 전자방출원

탄소계 나노소재를 생산하고 판매하는 회사는 전 세계적으로 약 60여개 정도가 있으며, 대부분의 회사는 각기 응용 target을 정하고 해당 소재를 집중 생산하고 있으며, 일부 업체는 CNT의 합성과 응용제품 개발을 동시에 진행하고 있다. 현재 CNT를 전극 및 복합체분야 등에 적용할 목적으

[표 2] CNT 전자방출원을 합성하는 주요회사

회사명	합성방법	CNT type	특 징
CNI(미)	CVD	SWCNT	고순도
Carbolex (미)	ARC	SWCNT	35wt.% 순도
Honjo Chemical (일본)	ARC	DWCNT	-
JFE Eng. (일본)	ARC	MWCNT	고순도
Nanocyl (벨기에)	CVD	MWCNT	10~15 nm
Nano Amor. (미국)	CVD	MWCNT	5~30nm
Xintek	CVD	MWCNT	3~8nm
Dupont	Laser	SWCNT	CNT paste
ILJIN Nanotech (한국)	ARC CVD	SWCNT MWCNT	35wt.% 순도 3~10 nm 직경

로 년간 수십 톤 이상 규모의 대량생산 기술을 보유하고 있는 곳이 이미 세계적으로 수개 업체에 이르고 있다. 가격이나 품질 수준도 이미 기존에 사용되고 있는 탄소소재를 대체하여 특정 응용품에서는 적용할 수 있을 정도의 경쟁력을 가지고 있다. 전자 방출원을 목적으로 CNT를 생산하는 업체는 전 세계적으로 10개 미만의 업체가 경쟁하고 있으며 현재까지 전계방출디스플레이, LCD-BLU, 광원 등에 충분한 성능을 보이는 CNT 전자방출원을 합성하는 기업은 없다. CNT 전자방출원은 현재 기업을 중심으로 활발히 개발 중에 있으며, [표 2]는 국내외 대표적인 CNT 전자방출원 제조 회사이다.

현재 CNT 전자방출원 개발 연구에서 진행하고 있는 주요 관심사는 다음과 같다. 위 기술된 각각의 항목에 대한 기술현황이나 접근방법에 대해 자세히 살펴볼 필요성이 있으나 본 고에서는 지면관계로 생략하고자 한다.

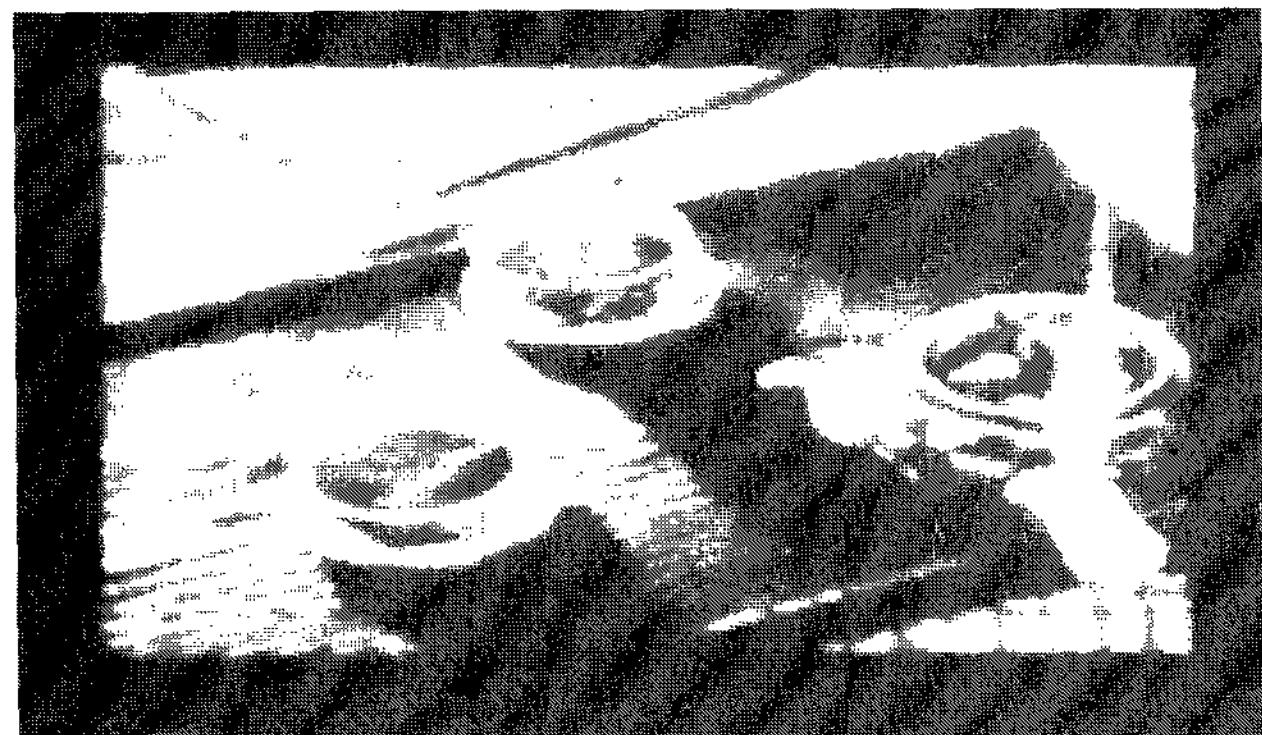
- CNT 직경, 길이, wall 수 조절 등에 관한 기술
- CNT 분말밀도 조절, CNT 고결정화 및 내구성(강도) 증대기술
- 수율 향상 기술 및 경제적인 대량합성기술
- CNT 저온 및 40인치 이상급 대면적 성장기술
- CNT 분말특성 개선에 의한 휘도 균일도 및 장수명 유지 기술
- 정제과정에 따른 CNT 결함 최소화 기술
- CNT분산기술(용액상의 분산, 유기바인더상의 분산)
- CNT 표면의 이종물질 증착 기술
- CNT 페이스트의 인쇄법에 의한 배향성 기술
- CNT 페이스트내 전계방출팁 밀도 조절 기술
- CNT 페이스트의 CNT tip 활성화 기술
- CNT의 전계방출 및 저전압 저소비전력 구동 기술

2. CNT-전계방출 디바이스의 국내외 동향

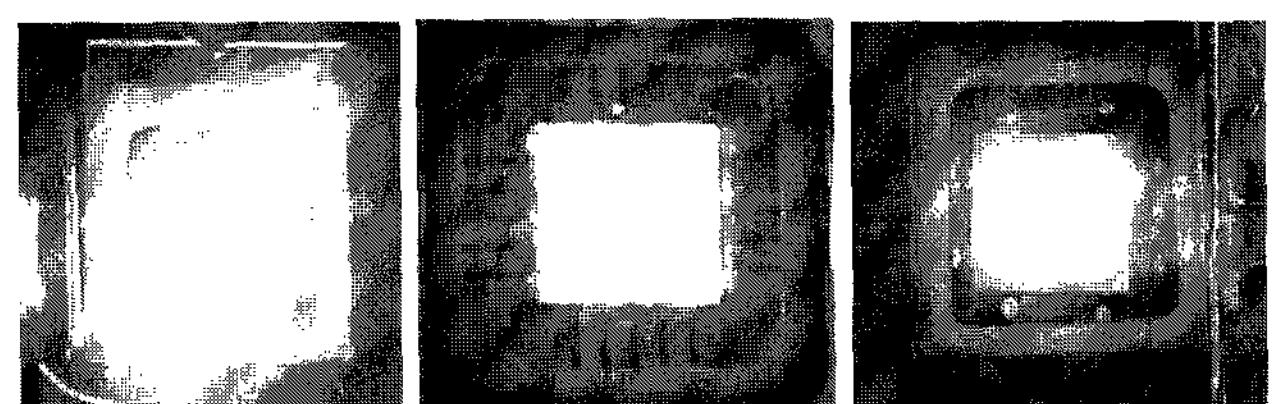
삼성SDI는 screen printing법으로 SWCNT를 전자총으

로 사용하는 7인치 FED를 개발해 2001년에 일본 오사카에서 열린 심포지엄에서 시연(試演)했고, 최근에 32" FED를 개발한 데 이어 38" FED 시제품을 성공한 바 있다 [그림 9]. KIST와 일진나노텍은 2002년부터 공동으로 MWCNT를 이용한 평면형 광원을 연구하여 오고 있다. 이의 구조 및 발광 모양(빨강, 초록, 파랑)을 [그림 10]에 보였는데, 이때 사용되는 CNT 음극은 thermal CVD 방법에 의한 성장이나 합성 후에 스크린 프린팅을 이용하여 제작되며, 양극으로는 음극선관용 형광체가 도포된 유리 기판을 적용하였다. 휘도는 15,000 cd/m² 이상을 얻을 수 있다. 나노퍼시픽 스크린 프린팅법으로 4.5" 및 5.7 MWCNT-평면 광원의 prototype을 시제작하는 데 성공하였고, 최대 발현 휘도 20,000 cd/m²를 보였다 [그림 11].

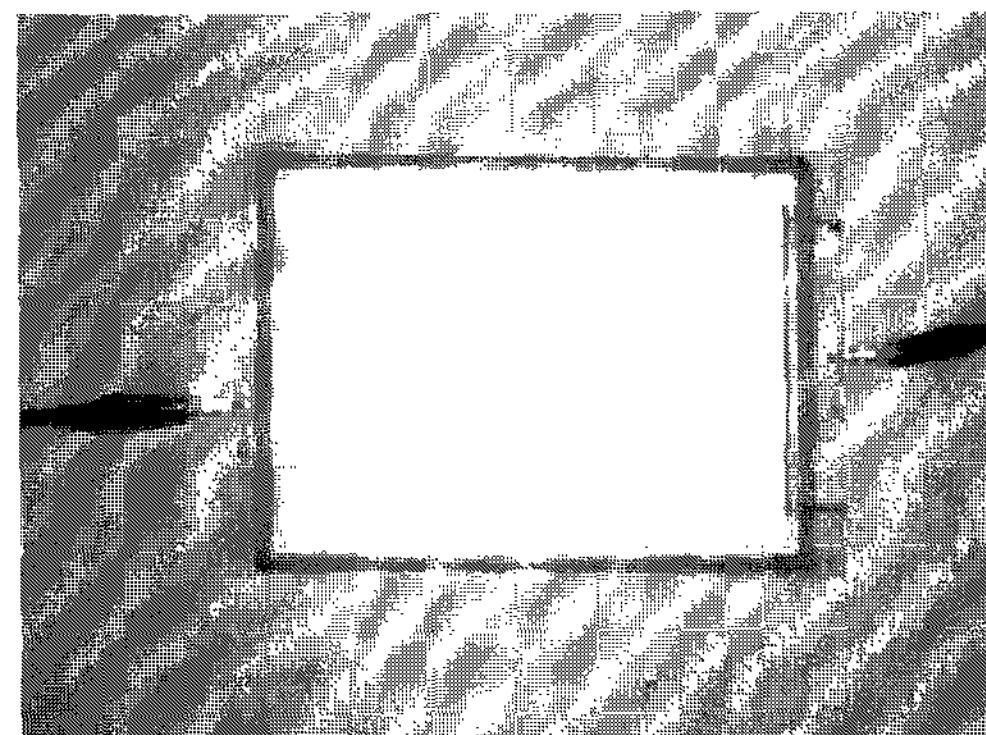
외국의 경우 CNT를 이용한 전계방출 소자에 대한 활발



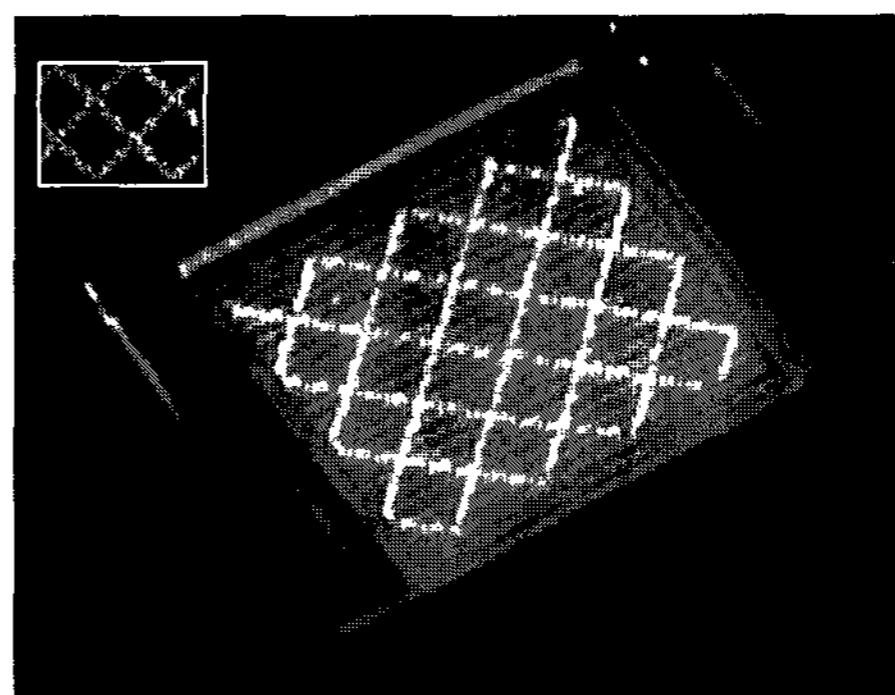
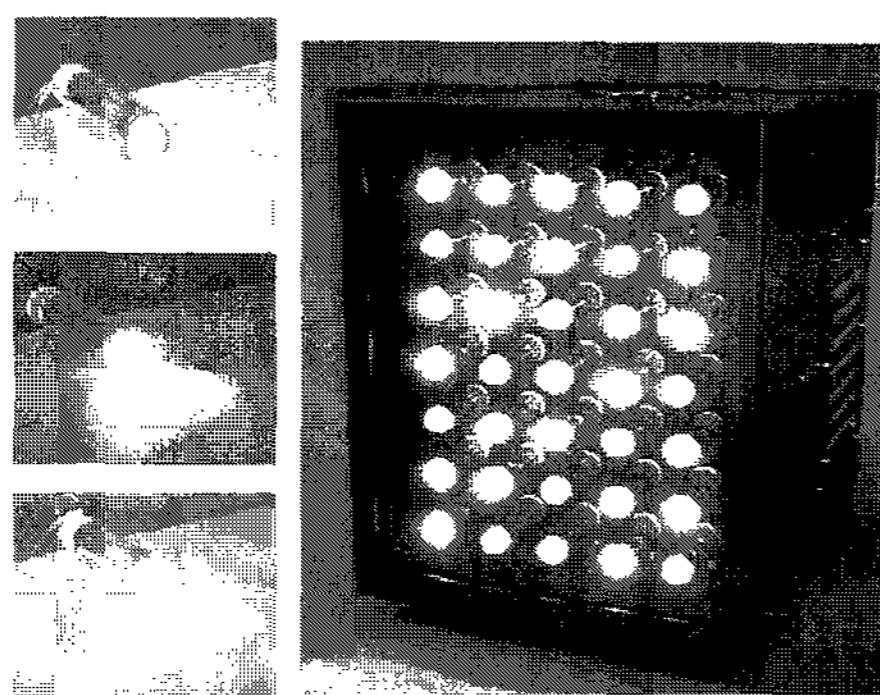
[그림 9] 32인치 3극형 CNT 전계방출 디스플레이 패널의 동작 모양 (삼성)



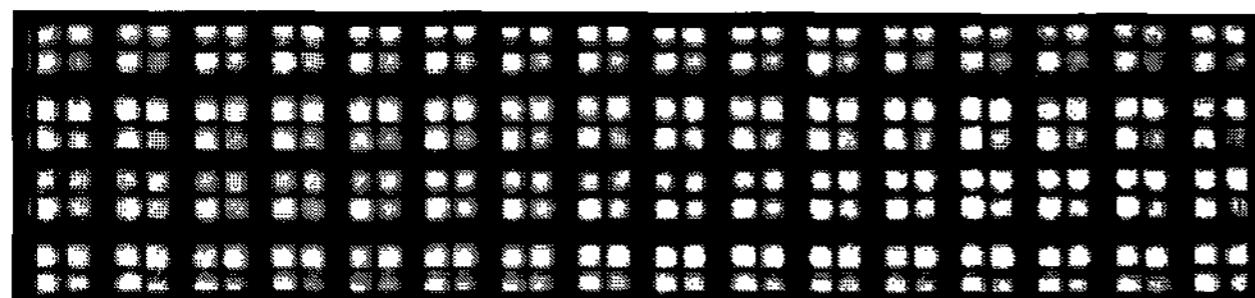
[그림 10] 평면형 광원 (KIST & 일진나노텍)



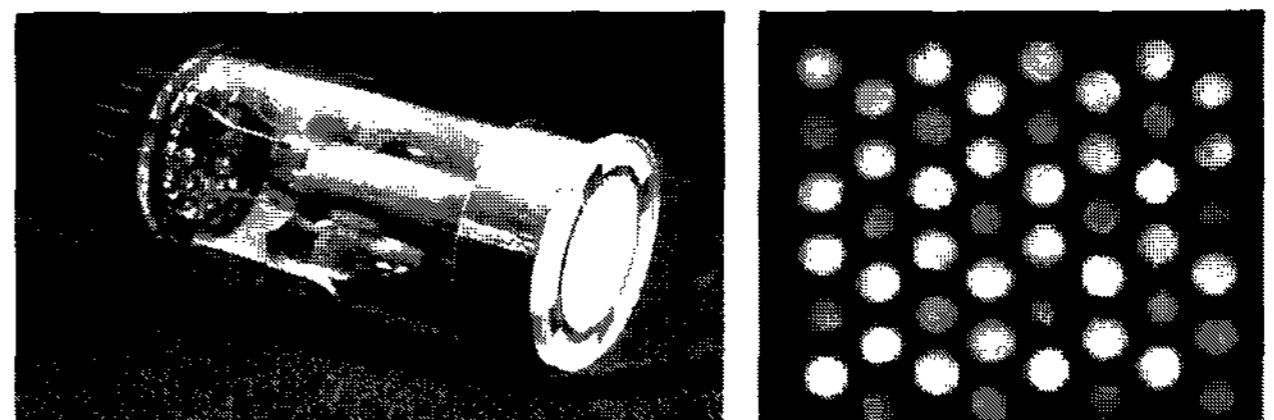
[그림 11] 5.7" CNT-평면 광원의 prototype 발광 사진 (나노퍼시픽)



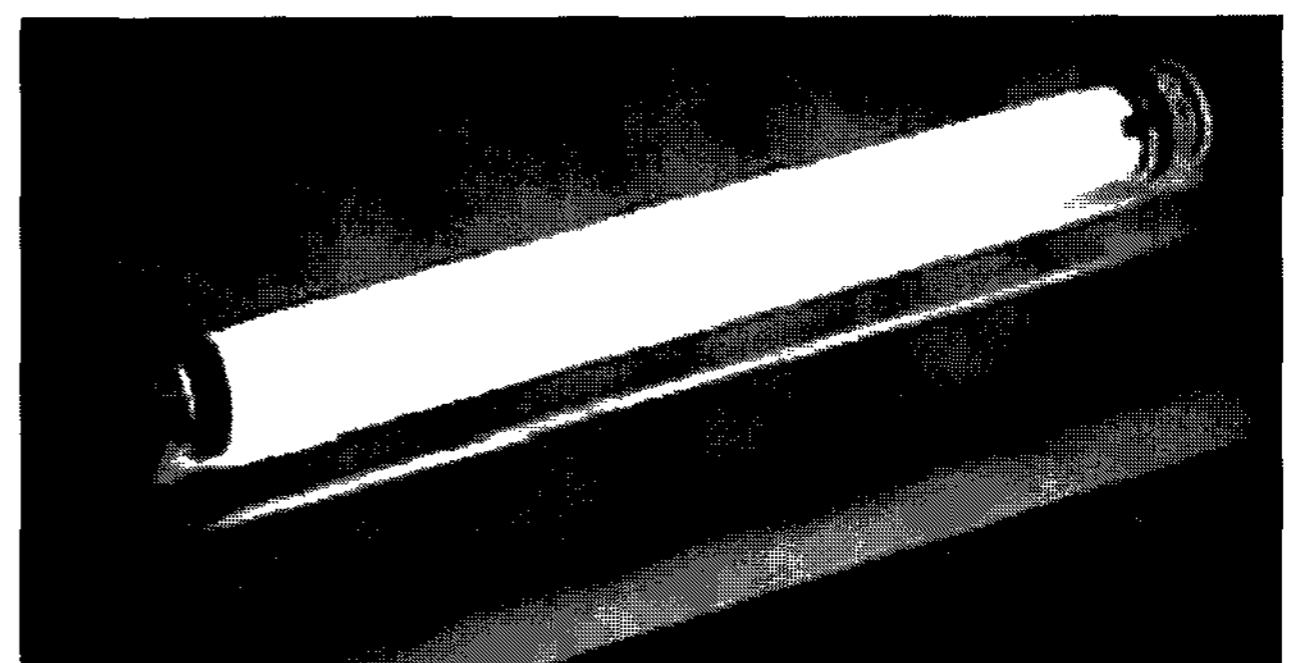
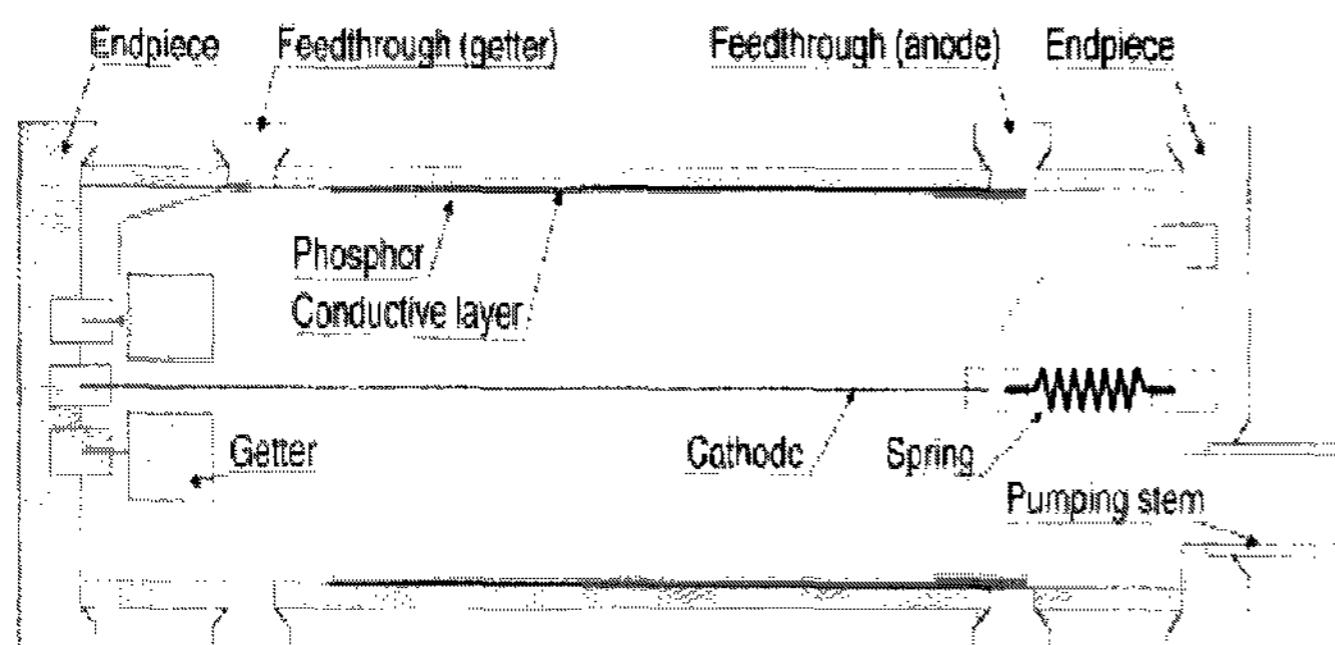
[그림 12] 냉음극 벌브형 램프와 3.7인치 패널 RGB 그래픽 이미지 (Noritake Itron)



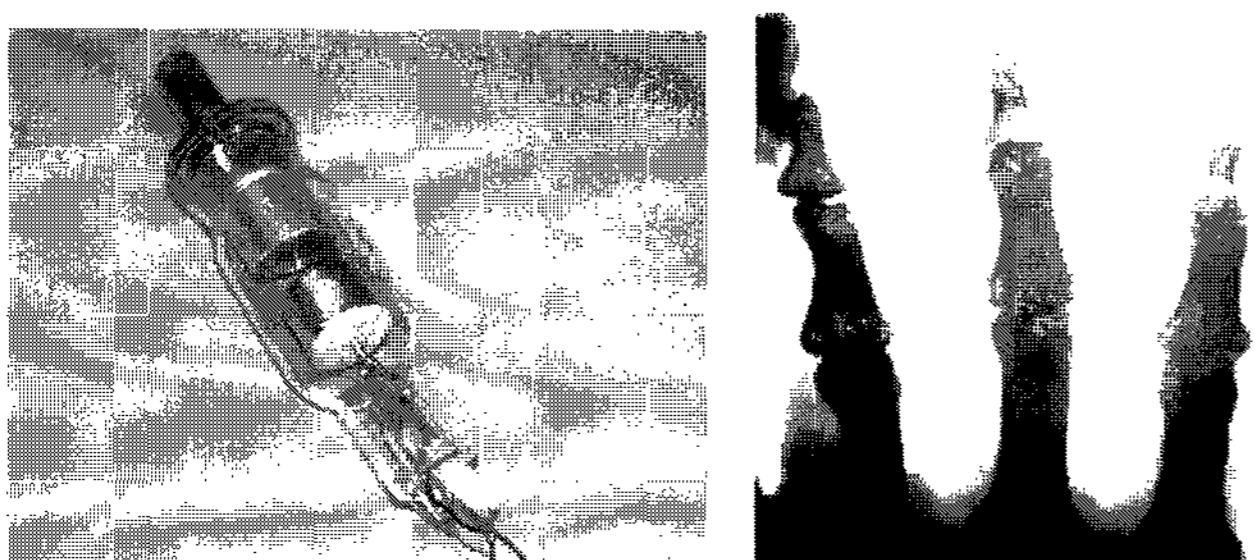
[그림 13] 탄소 나노튜브 광원 (Mitsubishi Electric)



[그림 14] 대형 전광판용 벌브형 광원 (Applied Nanotech)



[그림 15] 형광등 대체를 위한 직관형 광원 (EPFL)



[그림 16] X-ray tube 제품 (좌) 및 구현 이미지 (우) (ANI)

한 연구를 진행하고 있으며, 일본의 경우 Noritake Itron Corp. (Ise Electronic)의 CNT를 이용한 냉음극 벌브형 램프 및 thermal CVD 방법으로 MWCNT를 성장시켜 3.7인치 패널(화소 1mm×1mm)을 제작하여 RGB 그래픽 이미지를 선보였다[그림 12]. 오사카 대학에서는 전기영동법 (electrophoresis)을 이용한 FED 및 LCD-backlight를

개발 중이며, Mitsubishi Electric는 스크린 프린팅 방법을 이용한 CNT lighting tube(Large-scale Field Display : 64 pixels, 256 dots, 휘도 3000 cd/m²) 개발 결과를 발표하였다 [그림 13].

미국의 경우는 SI Diamond에서 출자한 Applied Nanotec에서 CNT를 이용한 광원, 옥외광고판 및 Field emission display(Hybrid FED : HyFE) 개발 중이며 [그림 14], Motorola 와 Dupont 등에서도 연구를 진행 중이다. 유럽의 경우는 스위스 EPFL에서 CNT를 이용한 luminescent lamp를 개발하였으며[그림 15], EC(European Commission)를 중심으로 CNT 전계방출 표시소자의 개발을 위한 컨소시엄 형태로 연구(CANADIS, TAKOFF 등)를 진행하고 있다. 러시아 Institute of Theoretical and Experimental Physics, Moscow State University 에서는 nano-carbon(nC) thin film를 이용한 직관형 이극관 램프를 제작한 바 있다. 그 외 중국 Zhongshan University의, 싱가포르 Nanyang Technological University과 대만

Industrial Technology Research Institute 등에서 간단한 문자 표시용 평면형 광원을 발표한 바 있다. [그림 16]은 미국의 ANI사가 개발한 X-ray tube 사진이며, CNT 전자방출원 이용한 최초의 상용제품이 될 가능성이 매우 높다.

IX. 결 론

CNT는 나노 시대를 선도할 상업화 가능성이 매우 유력한 신소재로서 나노 크기, 기하학적 모양 및 크기, 강도, 유연성, 탄성, 도체 및 반도체성, 전계 방출 특징이 있으며, 현재 실용성 측면에서 입증을 받을 수 있는 단계에 이르고 있다. 이들 중 CNT의 전자 방출 특징을 기반으로 하여 제품화에 가장 가깝게 접근하고 있는 분야가 평판 표시 소자 즉 디스플레이, LCD-BLU 및 광원이며, 이는 대면적, 저가격, 친환경성을 요구하는 세계적인 추세에도 부합되고 있다. 물론, 현재 해결하여야 할 문제점들이 적지는 않지만, 많은 연구개발자들의 노력에 의해 충분히 해결할 수 있다고 판단된다. 나노 테크놀로지의 도래와 더불어 제품화와 상업화가 가능한 CNT 기반 평판 표시 소자와 광원의 발전을 크게 기대해 본다.

참 고 문 헌

- [1] 주병권, “Field emission display의 최신 기술 분석”, 월간 전자부품 (개재 예정).
- [2] 주병권, “탄소 나노 튜브 광원의 연구 개발 동향 분석 및 전망”, KIST 분석 자료 (2003. 3.).
- [3] 주병권, “CNT-Field emission display 기술”, LG 전자 디지털 디스플레이 연구소 발표 자료 (2003. 1.).
- [4] 주병권, “탄소 나노 튜브”, 월간 전자부품, pp. 129-139 (2002. 1.).
- [5] 나노산업기술연구조합 “CNT를 이용한 고효율 신광원 기술 분석”(2003. 3.).
- [6] N. D. Jonge and J. -M. Bonard, “carbon nanotube electron sources and applications”, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 362, 2239 (2004).
- [7] Y. Cheng and O. Zhou, “Electron field emission from carbon nanotubes”, C. R. Physique, 4, 1021 (2003).