

논문 20-5-13

## 아르곤 이온빔을 이용한 CNT 페이스트 에미터의 표면처리에 관한 연구

### A Study on the Surface Treatment of CNT Paste Emitter by Ar Ion Irradiation

권상직<sup>1,a</sup>  
(Sang Jik Kwon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

In this study, a surface treatment method using accelerated Ar ions was experimented for exposing the carbon nanotubes (CNT) from the screen-printed CNT paste. After making a cathode electrode on the glass substrate, photo sensitive CNT paste was screen-printed, and then back-side was exposed by UV light. Then, the exposed CNT paste was selectively remained by development. After post-baking, the remained CNT paste was bombarded by accelerated Ar ions for removing some binders and exposing only CNTs. As results, the field emission characteristics were strongly depended on the accelerating energy, bombardment time, and the power of RF plasma ion source. When Ar ions accelerated with 100 eV energy from the 100 W RF plasma source are bombarded on the CNT paste surface for 10 min, the emission level and the uniformity were best.

**Key Words** : FED, CNT paste, Screen printing, Ar ion beam

#### 1. 서 론

전계 방출 디스플레이(Field Emission Display, FED)는 크미세 구조의 전계 에미터에 전기장을 인가하여 진공속으로 방출시킨 전자를 형광체에 충돌시켜 화상을 표시하기 때문에, CRT의 우수한 표시특성을 그대로 살리면서 경량 및 박형화가 가능한 디스플레이 소자로서, 유망한 차세대 평판 디스플레이로 평가되어 왔다. 특히, FED는 다른 디스플레이와 비교하여 광효율이 높고 소비전력이 낮기 때문에 에너지 절약형 디지털 HDTV로 개발될 수 있는 특징을 가진다. 하지만 최근 들어 보다 실질적인 형태의 제조공정 기술 및 신뢰성 향상기술이 확보되지 않아 그 개발 속도가 다소 주춤하고 있는 실정이기도 하다.

지금까지, 보다 나은 방출특성 및 안정한 특성을 갖는 여러 형태의 에미터들이 연구되어왔는데, Spindt 형 에미터[1], surface conduction emitter (SCE)[2], metal insulator metal (MIM)[3], ballistic electron surface emitting device (BSD)[4] 및 carbon nanotube (CNT)[5,6] 등이 있다. 이러한 에미터들 중에서 CNT는 낮은 일함수, 화학적 및 물리적 안정성 등으로 인해 전자 방출원으로서 가장 유망한 후보가 되어왔다[7,8]. CNT는 높은 aspect ratio, 작은 반경 및 높은 전기적 전도도 등과 같은 고유한 특성을 가진다. 극히 작은 반경의 곡면, 화학적 및 물리적 안정성을 갖는 CNT는 다양한 응용을 가능하게 하여왔다. 특히, 높은 aspect ratio 및 화학적 안정성은 전자 방출원으로서의 가능성을 높게 하였다. CNT를 포함하는 용액을 통해 그려진 세라믹 필터를 이용한 에미터[9] 라든지 감광성 유리질을 이용한 row-column matrix addressable CNT 에미터 디스플레이[10] 등이 개발되어 왔다.

CNT 에미터를 제조하는 여러 가지 기술들 중에서, 스크린 프린팅법이 대형 스크린 크기에 적용

1. 경원대학교 전자공학과

(경기도 성남시 수정구 복성동 산 65)

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

접수일자 : 2007. 3. 29

1차 심사 : 2007. 4. 17

심사완료 : 2007. 4. 24

하기에 매우 용이하기 때문에 가장 효과적인 방법일 수 있다. 즉, CNT를 페이스트화 하여 스크린 프린팅 함으로써 CNT 에미터들이 저가격으로 대형 사이즈에 쉽게 이용될 수 있다는 점이다.

앞서 게이트-에미터 및 아노드 구조를 갖는 3극형 CNT-FED 개발 내용을 발표하였는데[11], 본 연구에서는 스크린 프린팅된 CNT 페이스트를 고온에서 소성한 후 바인더 내부에 묻혀있는 CNT를 표면 밖으로 노출시키기 위한 표면처리(surface treatment) 방법에 관한 연구를 기술하였다.

지금까지 가장 널리 사용되어온 표면처리 방법으로서 접착성 테이핑(adhesive taping) 방법은 표면처리 측면에서는 효과적이거나 접착제와 같은 이물질들이 남을 수 있고 특히 3극 구조와 같이 게이트 홀 안에 CNT 페이스트가 게이트 전극 높이보다 아래에 형성된 경우 적절히 표면처리되지 못하는 단점이 있다. 프라즈마에 의한 방법은 CNT 페이스트를 구성하는 바인더 성분이 제거되는 성질 뿐만 아니라 CNT 자체도 프라즈마 내의 이온이나 라디칼(radical)들과 심하게 반응하여 소거됨으로써 바인더를 선택적으로 제거시키는 효과가 떨어진다. 레이저 빔(laser beam)의 조사에 의한 방법은 처리 속도(throughput)가 느리다는 단점이 있다. 따라서, 본 실험에서는 복잡한 구조의 CNT 에미터-게이트에 대해서도 표면처리를 효과적으로 처리할 수 있는 방법의 하나로써 아르곤 이온을 적절한 에너지로 가속시켜 CNT 페이스트에 조사(expose)하여 바인더 성분을 제거시키고 CNT만을 표면에 드러나게 하는 이온빔 처리 방법에 관해 연구하였다.

## 2. 실험

카본 나노튜브는 수십 nm의 직경을 가지며 1 내지 수  $\mu\text{m}$  길이를 가지는 완전히 카본화된 실린더 형태이다. 전도성 CNT 페이스트를 만들기 위하여 vehicle에 낮은 소프트 온도의 프릿 유리를 바인더 성분으로 첨가시켜 실버 입자를 분산시킨다. Vehicle은 ethyl cellulose와 같은 resin이 terpineol과 같은 용액에 분해되어 우수한 열분해성과 휘발성을 갖는 접착질의 용액이다. 이와 같이 제조된 CNT 페이스트에 감광성 리지스터를 혼합함으로써, 페이스트는 전형적인 포토리소그래피 기술에 의해 패터닝 될 수 있다. 그림 1은 감광성 CNT 페이스트를 사용하여 유리기판 상에 dot 형태의 CNT 에미터 어레이를 제조하는 과정을 보여주는 그림이다.

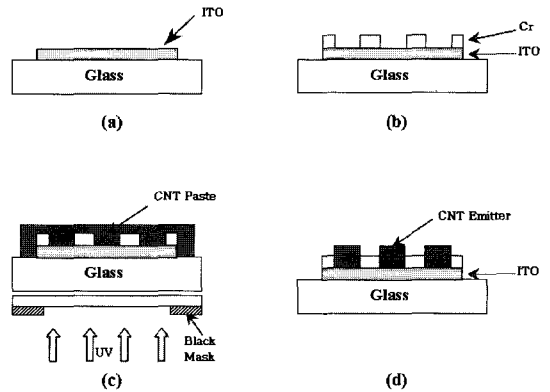


그림 1. CNT 에미터 제작 공정: (a) ITO 패터닝, (b) 크롬 증착과 패터닝, (c) CNT 페이스트의 프린팅과 후면노광, (d) 현상.

Fig. 1. Process sequences for the fabrication of CNT-FEA : (a) ITO patterning, (b) Cr deposition & patterning, (c) CNT paste printing & back-side exposure, and (d) developing.

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.

ITO막을 선폭 350  $\mu\text{m}$ , 선간거리 150  $\mu\text{m}$ 로 패터닝하는데 이를 캐소드 라인(cathode line)이라고 부른다. 패터닝 후 캐소드 라인을 덮을 만큼 CNT 페이스트를 스크린 프린팅 한다. 프린팅된 페이스트의 vehicle 성분을 제거하기 위해 소프트 베이킹(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. 후면노광(back-side exposure)과 현상 후에는 캐소드 라인 위에만 CNT가 형성되는데 이는 CNT 페이스트에 첨가된 음성 감광성분 때문이다.

이렇게 제작된 기판을 450  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 소성하여 CNT 전자방출원에 남아있는 용제(solvent) 성분을 제거한다. 마지막으로 표면의 바인더 성분을 제거하고 CNT들만 표면에 드러나게 하기 위하여 표면처리를 수행하였다. 가장 손쉬운 표면처리 방법으로 접착성 테이프에 의한 테이핑 방법(taping method)이 있는데 테이핑 기법에 의한 표면처리의 결과는 이미 앞서 결과[12]에서 보여 주었다.

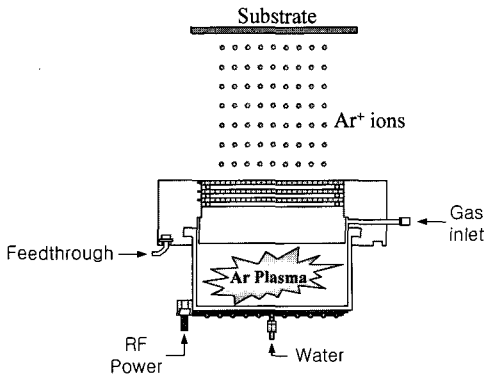


그림 2. Ar<sup>+</sup> 이온빔 표면처리를 위한 RF 이온원.  
 Fig. 2. RF ion source for Ar<sup>+</sup> ion surface treatment.

본 연구에서는 향후 3극 구조의 CNT FEA에서와 같이 복잡한 CNT 에미터 구조에서 보다 효과적일 것으로 판단되는 표면처리 방법으로서 아르곤 이온에 의한 조사(expose) 방법을 적용하여 보았다.

그림 2는 CNT 페이스트의 표면처리를 위한 Ar 이온원 장치의 개념도이다. Ar 가스가 이온원 챔버내로 유입되면 RF 코일에 의해 유기된 전기장에 의해 Ar 플라즈마가 발생하며 플라즈마 내의 Ar<sup>+</sup> 이온들이 챔버 앞에 구성된 가속전극에 의해 기판을 향해 가속된다. 가속된 Ar<sup>+</sup> 이온들은 회전하는 기판의 표면에 충돌하게 되며 이때 CNT 페이스트를 구성하는 바인더 성분들을 제거하게 된다. 바인더 성분의 제거와 동시에 CNT들도 충돌이나 물리적 반응에 의해 떨어져 나갈 수가 있는데, 이온빔의 조건을 최적화함으로써 CNT들의 이탈을 최소화시키고 바인더 물질을 제거함으로써 CNT들을 표면에 드러나게 할 수 있다.

먼저 CNT 페이스트가 스크린 프린팅에 의해 도포되고 노광 및 현상에 의해 남겨진 CNT 페이스트를 450 °C에서 10 분간 소성시킨 후 표면처리를 위해 Ar 이온 발생장치에 기판을 장착시켰다. 그 후 챔버 내를 진공으로 유지시키기 위해 터보펌프를 이용하여 진공도를 5×10<sup>-6</sup> torr 까지 유지시켰으며 Ar 이온장치 속으로 Ar 가스를 5 sccm의 유량으로 유입시켰다. Ar 유입에 의한 챔버 압력은 벨브를 이용해 조정하였는데 최종 압력을 1×10<sup>-4</sup> torr 로 유지시켰다. RF 전원장치를 조정하여 이온 장치 내에 플라즈마를 발생시켰으며 이때의 RF 전력을 조절함으로써 발생하는 이온들의

양을 조절할 수 있다. 또한 이온 장치 내에서 발생한 Ar<sup>+</sup> 이온들을 장치밖으로 추출시키기 위하여 이온원을 구성하고 있는 3 개의 전극 중에서 가속전극의 전압을 조정하였다. 이때 배출되는 이온들의 퍼짐현상을 줄이고 빔 형태로 유지하기 위하여 집속전극의 전압을 접지(ground) 상태로 두었다. 기판에 조사되는 이온 빔의 균일도를 확보하기 위해서 이온 빔의 조사(irradiation) 동안에 기판을 8 rpm 정도로 회전시켰다.

이온 처리 조건에 따른 전계방출 특성의 차이를 보기 위해 각 시편을 측정용 진공 챔버 내에 장착하여 I-V 특성을 파악하였으며 각 처리 시편의 표면상태를 확인하기 위하여 전자현미경(SEM)으로 표면을 측정하였다.

표면처리에 따른 전계방출 균일도를 분석하기 위하여 형광 스크린이 도포된 기판을 아노드로 하여 전계방출에 따른 발광특성을 관측하여 보았다.

### 3. 결과 및 고찰

CNT 캐소드 기판과 아노드 전극기판의 두 전극으로 구성되는 2극 구조의 CNT FEA에 대한 전계방출 특성을 측정하기 위하여, CNT FEA가 형성된 캐소드 유리기판과 아노드 전극으로 작용할 ITO 유리 기판을 I-V 측정용 진공챔버 속으로 장착하였다. 두 유리 기판 간의 간격은 200 μm 로 조정되었으며 터보펌프를 이용해 1×10<sup>-6</sup> torr의 최종 진공도를 확보하였다. 먼저, 적절한 아노드 바이어스 전압을 구하기 위하여 ITO 전극을 통해 2 인치 면적 전체에 대해 아노드 전압을 인가하고 전계방출특성을 측정하여 보았다. 그 결과 그림 3에서 보여진 바와 같이, 표면처리를 하지 않은 시편의 경우는 약 900 V 근처에서 전자방출이 이루어지기 시작하였으며 이때의 tun-on field는 4.5 V/μm 이다. 1000 V 전압에서 방출된 전류는 약 10 μA 임을 알 수 있다. 반면에, 100 eV의 Ar 이온 빔으로 표면처리한 경우는 동작전압이 표면처리 하지 않은 경우의 절반인 약 450 V에서 전자방출이 시작되었으며 따라서 이때의 tun-on field는 약 2.3 V/μm로 낮아졌고 1000 V 전압에서의 방출전류도 약 350 μA로 30 배 이상 증가하였음을 볼 수 있다. 또한, Ar 이온빔의 가속 에너지를 200 eV로 증가시키거나 50 eV로 낮게하여 처리하는 경우는 표면처리하지 않은 경우와 유사하게 전계방출 특성이 나타났으며 300 eV 이상으로 매우 높게 처리한 경우는 특성이 현저히 저하됨을 볼 수 있다.

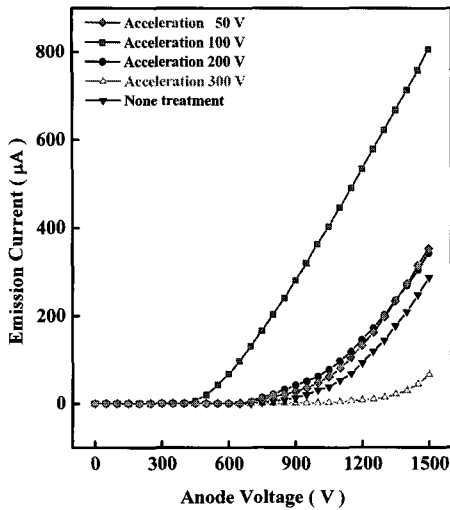


그림 3. Ar 이온 빔에 의한 CNT 페이스트의 표면 처리시, 이온 빔의 에너지에 따른 전계방출 특성.

Fig. 3. Field emission characteristics depending on the acceleration ion energy of Ar<sup>+</sup> ion.

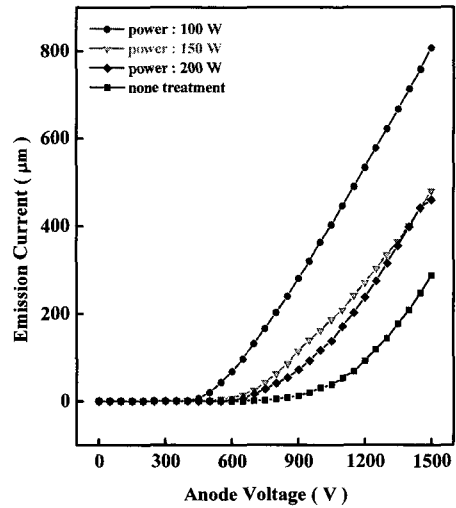


그림 4. 이온빔 발생장치의 RF 전력에 따른 전계방출 특성.

Fig. 4. Field emission characteristics depending on the RF power of Ar ion source.

또한 동일한 Ar 이온빔의 가속전압에 대해서도 이온 빔의 방출 양에 따라 표면처리 효과가 달라질 수 있는데 이온 빔의 밀도는 RF 이온원의 전력을 조절하여 발생하는 플라즈마의 양을 조절함으로써 가능하다. 이에 따라, RF 전력에 따른 CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성을 측정하였으며 그림 4에 그 결과를 나타 내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 RF 전력에 따라 전계방출 특성이 민감하게 반응하였으며 본 실험 장치에서는 100 W일 때가 가장 좋은 특성결과를 나타내었다. 이 보다 높은 RF 전력 적용시 특성이 오히려 저하됨을 볼 수 있다.

이를 바탕으로 가속되는 이온빔의 밀도가 너무 높으면 노출되는 CNT 자체의 제거 정도가 상대적으로 높아질 것으로 판단된다. 따라서 최소의 Ar 빔 양으로 조절하는 것이 중요할 것으로 판단되며 또한 처리 시간도 적정시간이 선택되어야 할 것으로 판단되었다. 지금까지 얻어진 결과의 최적 조건인 100 W RF 플라즈마 전력 및 100 eV의 가속전압을 적용하여 표면처리 시간을 변화시켜 보았다.

그 결과 그림 5에서 보는 바와 같이 표면처리 시간이 5 분 이하로 너무 짧거나 15 분 이상 너무 길어지면 전계방출 특성이 표면처리하지 않은 것에 비해 크게 향상되지 않는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서의 최적 표면처리 시간은 10분 정도임을 알 수 있었다. 즉, 표면처리 시간이 너무 짧으면

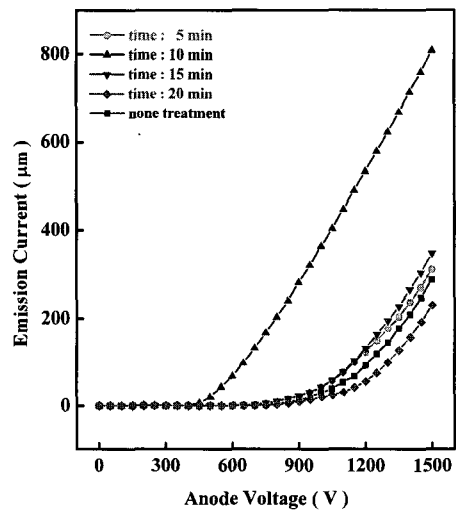


그림 5. 이온빔 표면처리 시간에 따른 전계방출 특성 (RF 전력 : 100 W, 이온 에너지 : 100 eV).

Fig. 5. Field emission characteristics depending on the time of Ar ion surface treatment (RF power : 100 W, ion energy : 100 eV).

바인더의 제거가 충분치 않으며 표면처리 시간이 너무 길면 바인더의 제거외에 CNT 자체의 제거도 심해져서 전자 방출이 저하되는 것으로 판단된다.

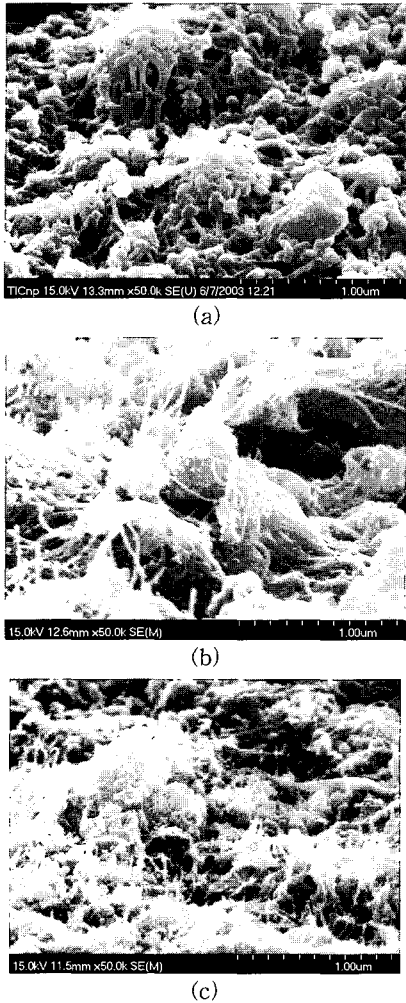


그림 6. Ar<sup>+</sup> 이온빔의 표면처리 조건에 따른 CNT 페이스트의 전자현미경 사진 : (a) 처리하지 않은 경우, (b) 100 eV/100 W/10분간 처리한 경우, (c) 300 eV/100 W/10분간 처리한 경우.

Fig. 6. SEM views of the surface-treated CNT paste depending on the treatment conditions : (a) none, (b) 100 eV / 100 W / 10 min, and (c) 300 eV / 100 W / 10 min.

이상의 결과들에서와 같이 Ar 이온에 의한 표면처리 방법은 이온 빔의 밀도, 에너지 및 가속 에너지에 따라 민감하게 변화됨을 알 수 있으며 이들의 차이는 바인더의 제거현상과 CNT 자체의 제거현상 간에 상대적 크기의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

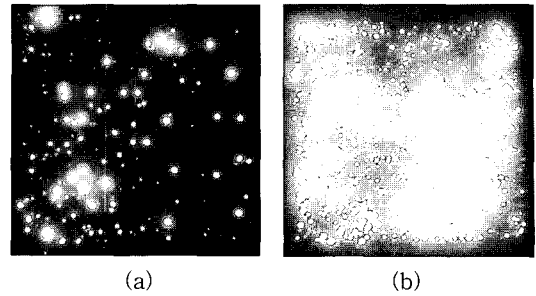


그림 7. (a) 표면처리하지 않은 경우와 (b) 100 eV의 에너지로 10분간 표면처리한 CNT 페이스트 에미터의 발광특성.

Fig. 7. Light emission pictures of (a) non-treated CNT paste emitter, and (b) the CNT emitter treated with 100 eV for 10 min.

이러한 예측은 그림 6의 CNT 페이스트 표면처리 조건에 따른 전자현미경 사진에서 더욱 명확히 판단할 수 있다. 즉, 그림 6(a)의 표면처리하지 않은 경우는 CNT들이 거의 모두 바인더에 묻혀 있음을 볼 수 있으며, 100 eV / 100 W로 10 분간 처리한 경우는 CNT들이 바인더의 표면 밖으로 상당히 노출되었음을 볼 수 있고 반면에 300 eV로 처리하였을 경우는 오히려 CNT 노출량이 줄어들었고 동시에 노출 균일도도 떨어짐을 볼 수 있다.

표면처리에 따른 전계방출 균일도 및 밝기를 알아보기 위하여 형광 스크린이 도포된 기판을 아노드로 하여 전계방출에 따른 발광특성을 측정하여 보았다. 발광 패턴을 보기 위해 캐소드 기판 및 형광체가 코팅된 아노드 기판을 진공 챔버에 장착하고 앞에서와 동일한 방법으로 진공을 확보하고 아노드와 캐소드 간 전압을 1,500 V로 인가하였을 때의 발광 패턴을 그림 7에 나타내었다. 전자현미경의 표면 사진에서 예측할 수 있었던 100 eV의 이온빔으로 10 분간 표면처리한 경우의 발광현상이 표면처리 하지 않은 경우에 비해 발광 휘도 및 균일도 측면에서 크게 향상되었음을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 효과적인 CNT 페이스트의 표면처리 방법으로서 RF 플라즈마원으로부터 가속된 이온 빔을 조사(irradiation) 시키는 방법을 연구하였다. Ar 이온빔을 가속시켜 페이스트의 바인더를 일부 제거하여 CNT 자체를 표면에 드러나게 함으로써 전계방출 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

특히, 이온 빔 가속시 이온빔의 가속에너지, 표면 처리시간 및 프라즈마로 부더의 주입되는 빔의 양에 따라 특성이 크게 변화되었는데, Ar 표면처리 조건이 너무 낮으면 바인더의 제거가 잘 이루어지지 않고, 너무 높으면 CNT들도 동시에 제거됨으로써 전계방출이 줄어드는 것으로 보인다. 본 연구에서는 100 eV의 낮은 가속 전압에서 10 분간 표면 처리시 가장 높은 전계방출 특성을 나타내었으며 이 경우 표면처리 하지않은 CNT 페이스트에 비해 동작전압은 2배 가량 낮아졌으며 동일한 전압에서의 방출전류는 약 30 배 이상 향상되었음을 볼 수 있었다.

### 참고 문헌

- [1] C. A. Spindt, C. E. Holland, and R. D. Stowell, "Field emission cathode array development for high current density application", *Appl. of Surface Sci.*, Vol. 16, p. 268, 1983.
- [2] M. Okuda, S. Matsutani, A. Asai, A. Yamano, K. Hatanako, T. Hara, and T. Nakariri, "Electron Trajectory Analysis of Surface Conduction Electron Emitter Displays (SEDs)", *SID 98 Digest*, p. 185, 1998.
- [3] T. Kusunoki, M. Suzuki, S. Sasaki, T. Yaguchi, and T. Aida, "Fluctuation-free electron emission from non-formed metal-insulator-metal (MIM) cathodes fabricated by low current anodic oxidation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, p. L1695, 1993.
- [4] T. Komoda, T. Ichihara, Y. Honda, T. Hatai, T. Baba, Y. Takegawa, Y. Watabe, and K. Aizawa, "Demonstration of a Possibility for a Large Panel BSD by Fabricating 7.6 inches Diagonal Prototype Model", *SID 03 Digest*, p. 910, 2003.
- [5] Y. C. Kim, K. H. Shon, Y. M. Cho, and E. H. Yoo, "Posttreatment-dependent current degradation and role of tube length on morphology of printed carbon nanotube field emitters", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 26, p. L848, 2005.
- [6] H. Mizukami, M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, A. Fujiti, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Fabrication and field emission properties of C<sub>60</sub> nanorod formed by spin-cast treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 26, p. L851, 2005.
- [7] Y. H. Kim, C. J. Park, and K. J. Chang, "Subbands in carbon nanotubes under radial deformation", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 37, p. 85, 2000.
- [8] H. S. Uh, "Low turn-on voltage field emission triodes with selectively grown carbon nanotube emitters", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, p. 1343, 2003.
- [9] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli, W. A. de Heer, L. Forro, and A. Chaelain, "Field emission from single-wall carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, p. 918, 1998.
- [10] Q. H. Wang, M. Yan, and R. P. H. Chang, "Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 1294, 2001.
- [11] S. J. Kwon, "Fabrication of CNT FEA self-aligned between gate and emitter using screen printing method", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 19, No. 4, p. 367, 2006.
- [12] S. J. Kwon and S. H. Lee, "Field emission characteristics of a CNT-FEA fabricated by screen-printing of a photo-sensitive CNT paste", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 19, No. 1, p. 10, 2006.