

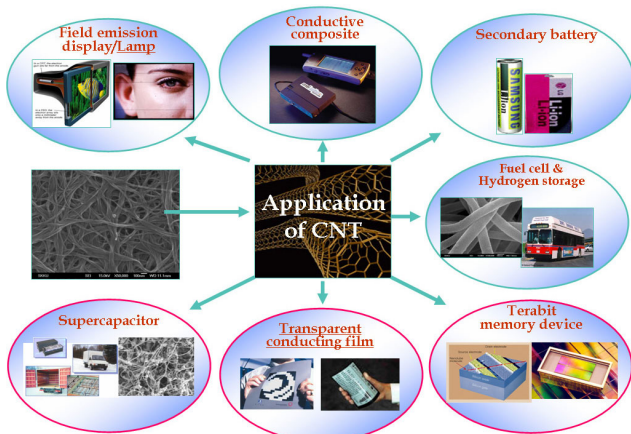
탄소나노튜브 전자방출원 개발동향

한 중 훈 (전자부품연구원, 에너지나노소재연구센터)

I. 개요

탄소나노튜브(CNT)는 30nm 미만의 나노 수준 직경의 큰이방성(>1,000), 우수한 기계적 강도(~1.25TPa), 전기적 특성($10^{-4}\Omega/\text{cm}$), 화학적 안정성 등에 기인하는 전계방출 능력을 지니며, 현존하는 물질 중 결함이 거의 없고 독특한 물리적 성질 때문에 무한한 잠재적 응용 가능성을 갖는 완벽한 신소재로 주목받고 있다. 이와 같은 CNT 소재의 다양한 물리적 성질은 [그림 1]과 같이 전자총, 백색광원, 전계 발광디스플레이(FED), LCD TV용 BLU, X-ray tube, microwave amplifier, 신호-표시용 초소형 램프 등의 전계방출소자를 비롯하여 ITO 대체용 투명전극, 초강력 섬유, 기체저장 매체, NEMS(Nano-Electro Mechanical System) 등 여러 분야에서 응용할 수 있다.

특히, CNT의 전계방출 능력을 이용한 FED(Field Emission Display) 및 LCD용 back-light 등의 광원의 개발은 기존 디스플레이와 광원과는 차별되는 신개념 디스플레이 및 광원이며 세계적으로 활발한 연구가 진행 중이다. 전계방출소자가 제품화 시 예상되는 관련시장의 규모는 최소 수백 억불 이상이 된다.



[그림 1] CNT 소재의 다양한 응용분야

Cathode측에 위치한 CNT는 가해진 전계에 의한 터널링으로 전자방출을 시작하고 방출된 전자들이 anode측의 형광체를 여기시켜 발광하게 된다. 전계방출 디스플레이(FED)는 투자비 및 제조단가가 낮고 대면적화도 용이한 신개념의 평판 디스플레이 소자로 작동원리는 CRT와 동일하면서도 경량박형, 고화질, 넓은 시야각, 빠른 응답속도, 저소비전력, 넓은 동작온도 범위 등의 장점을 가지며 타 평판 디스플레이 소자와 비교해 표시성능이 뛰어나다. 특히 성공적인 개발이 이루어질 경우 벽걸이 TV, Car Navigation System, PDA, 휴대용 정보전자 단말기 등에 광범위하게 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

현재 LCD의 BLU는 CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp)을 이용한 제품이 주종을 이루고 있다. CCFL은 광학부품을 사용하여 선광원형태의 빛을 면광원 형태로 전환시켜야 하기 때문에 내부구조가 매우 복잡하며 발광효율을 높이기 위해 사용하고 있는 RoHS 규제물질인 수은(형광등 1개당 평균 25mg 수은 함유)으로 인해 향후 대책 마련이 없을 경우 국내의 LCD 산업은 매우 심각한 타격을 받을 것으로 예상된다.

- ▷ EU : RoHS 지령을 통해 수은, 납, 크롬 등의 여섯 가지 유해물질의 사용을 2006년 7월 1일부터 규제 예정으로 있어, 현재까지는 형광등에 사용되는 수은에 대해서는 예외 대상으로 인정하고 있으나 점차 규제가 강화될 것으로, 그 대책이 시급함.
- ▷ 미국 : Maine주는 2005년 1월 1일부터 환경오염의 주범 중 하나인 수은의 가정용품에의 사용 규제 법령을 시행하겠다고 발표 하였으며, 이러한 환경오염물질 규제는 이후에 미국 전역으로 확대될 것으로 예상됨.

현재 진행 중인 CNT를 이용한 전계방출소자의 개발은 그동안 많은 진척이 있었으나 실용화를 위해서는 패널구조의 최적화 및 휘도, 색재현성 등의 표시특성 확보와 함께 제품화의 핵심인 장수명, 휘도균일도, 저전압 구동, 동작 안정성 등이 요구되고 있다. CNT를 이용한 전계방출소자가 CNT 응용분야 중에서 현재 시장에 가장 근접한 분야이며



[그림 2] CCFL과 차세대 BLU 로서의 CNT-BLU 방식의 화질비교 ; dynamic contrast 특성 비교(삼성증권원 실시)

기술의 발전속도와 사업화 가능성의 관점에서 가장 유력한 분야임에도 불구하고 수명과 휘도균일도 측면에서 여전히 해결해야 할 부분이 많이 남아 있는 실정이며 이를 극복해야만 사업화가 현실화될 전망이다. CNT 전자방출원의 측면에서 CNT 직경 등의 구조제어, 유효 tip 밀도 향상, 잔류가스 영향 파악, 이종물질(MgO, BN 등) 증착과 전계방출 특성과의 상관관계 등에 대한 폭넓은 연구가 진행되어 왔으나 현재보다 한 단계 진화된 혁신적인 개념의 공정기술이 필요하며 이를 위해 규격이 정확히 정의된 CNT 합성 및 40인치 이상의 대면적 성장기술, 대면적 미세패터닝 기술 등의 핵심 요소기술 개발이 더욱 필요한 상황이다.

CNT를 활용한 디스플레이 및 광원 응용연구에 있어서 cathode 제작은 분말형태의 CNT를 이용하여 paste를 제조하여 인쇄하는 screen printing법과 기판상에 직접 성장된 CNT 소재를 이용하는 두 가지 방법이 병행되고 있다. CNT를 이용한 전계방출원 연구의 초기에는 주로 기판을 중심으로 개발이 진행되다가 CNT tip의 밀도가 너무 높기 때문에 발생하는 전계 screen 효과로 인한 균일도 저하문제, 대면적의 어려움 등의 문제점이 나타나면서 현재까지는 주로 저가의 대면적 후막공정이 가능한 paste 형태로 응용 제품들이 개발되어져 왔다. 최근에 기판에서의 CNT 직접성장법이 전계방출소자의 전체 공정을 단순화시키고 대면적 합성의 가능성이 크게 제기되면서 재조명되고 있다. 현재는 두 방법사이에 장단점이 다르기 때문에 응용 제품별로 구분 혹은 병행하면서 제품개발이 진행되고 있다.

CNT cathode에서 해결해야 할 당면과제는 충분한 수명 확보와 휘도균일도를 확보하는 것이며, 이를 위해 성능이 한 단계 진화된 CNT에미터 소재의 개발이 필수적이므로 본고에서는 CNT 전자방출원 합성을 위한 일반적인 기술적 내용과 개발동향을 관련자료를 바탕으로 소개하고자 한다.

II. CNT cathode의 해결 과제

[표 1]은 CNT cathode 개발에 있어서 해결해야 할 과제를 정리하였다. Integration과 control은 패넬의 구조와 구동에 관한 문제이며, uniformity와 lifetime은 CNT 전자방출원과 밀접한 관련이 있다. 현재의 기술수준에서 합성

[표 1] CNT cathode 기술에서의 해결과제

핵심사항	주목사항
Integration	Control of the electron emitter is difficult. Producing an electric field around a single emitter or a bundle of emitters is not a trivial task (Under gate/Normal gate)
Control	Out of bundle of tips, only few tips will emit electrons. Depending on the size of the emitter, the resistance will vary; control of the emission is difficult
Uniformity	The different electronic structure and morphologies of CNTs, insufficient CNT emitter tips ($10^3 \sim 10^4/cm^2$)
Lifetime	Since the tips degrade, the lifetime of the device is too short for consumer applications

되고 있는 전자방출원은 CNT tip의 직경 및 길이 등의 구조와 전자구조가 아주 다양하다. Fowler-Nordheim 법칙의 전계방출이론에 의하면 구조인자인 β 값이 수 %만 차이가 발생해도 CNT 하나의 팁에 전계가 집중 혹은 전류량에 큰 변화를 가져오기 때문에 현재의 CNT 전자방출원의 길이, 직경균일도 등 정밀구조제어 기술이 더욱 개선시킬 필요가 있다.

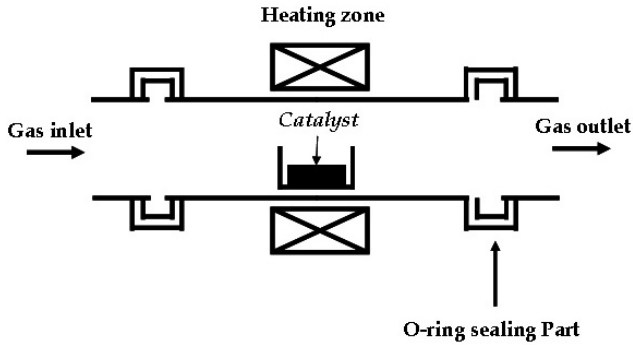
Uniformity와 lifetime은 상당히 couple 되어 있으며, cathode에서 CNT 전자방출원의 유효 전계방출 팁을 충분히 확보할 수 있으면 위 두 문제가 상당히 개선될 수 있을 것으로 판단된다. 하지만, 현재까지도 기본적인 CNT 구조제어 기술이 부족한 상황이기 때문에 현재의 CNT 전자방출원 보다 성능이 우수한 CNT 소재를 합성하기 위하여 본고에서는 CNT 합성에 대한 기본적인 사항을 중점적으로 다룰 것이다. 실제로 전계방출소자가 상용화되기 위해서는 CNT cathode 뿐만 아니라 고전압에서의 형광체의 안정성, 형광체의 광효율 향상, 진공패키징 기술, 고품위 진공유지기 등 요소기술들이 동시에 개선이 요구된다.

III. CNT 전자방출원 합성방법

CNT 전자방출원의 합성방법은 현재 전기방전법과 촉매 화학기상 증착법(Catalytic CVD; CCVD)이 주류를 이루고 있다.

1. CCVD 법

CNT의 합성방법 중에서 CCVD 방법은 분말 및 기판형태로 전자방출원을 합성할 수가 있어서 기술적인 관점에서 매우 중요한 방법을 제공한다. 특히, CCVD 방법에 의한 CNT의 직접성장은 전기방전법이나 레이저 방법에 비해서



[그림 3] CCVD 방법에 의한 CNT 합성장치의 개념도

유리 기판 직접 적용에 충분히 낮은 온도에서 CNT를 성장시킬 수가 있어서 전계방출소자뿐만 아니라 via-hole 등의 미세전자회로에 직접 적용가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 또한 CCVD 방법은 경제적인 규모로 분말형태의 CNT를 연간 수백톤 이상으로 대량합성할 수 있기 때문에 금속 혹은 고분자 복합재 제품에 관심이 있는 회사와 연구소에서 활발한 연구개발을 진행하고 있다.

촉매를 분말형태의 지지체에 담지하거나 기판에 증착한 후 CVD에 의해 CNT를 성장시키는 방법은 간단한 단계로 구성되어 있다. 우선 지지체 혹은 기판 위에 나노크기의 금속입자를 제조하는 것이다. 촉매가 포함되어 있는 분말과 기판은 수소와 같은 기체에서 촉매의 환원과정을 거친 후 촉매상에 탄소수소나 CO 기체를 열적 분해반응을 유도하기 위해 400~1,200°C로 유지되고 있는 가열로에 둔다. [그림 3]은 CCVD 방법에 의한 CNT 합성장치의 개념도이다.

촉매의 역할이 CNT 합성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 촉매의 크기가 CNT 직경에 큰 영향을 주기 때문이다. CNT 전자방출원을 합성하는 촉매에 대해 간략히 설명하고자 한다.

1) 촉매제조방법

CNT 합성을 위한 촉매는 Fe, Ni, Co와 같은 전이금속이 가능하며 벌크상의 전이금속 형태는 CNT 합성을 위한 탄화수소 분해반응을 유도시킬 수 없다. 따라서, 나노크기의 전이금속 촉매를 지지체 혹은 기판상에 분산된 형태로 제조하는 방법이 매우 중요하다. CNT 합성을 위한 촉매는 금속 자체가 사용되는 경우가 있기는 하지만 대부분의 금속촉매는 지지체라고 부르는 다공성 산화물 등에 담지시켜 제조한다. 표면에 노출된 원자만이 반응에 관여하므로 가격이 비싼 금속의 사용량을 절약하고 금속의 열안정성이 낮아서 사용 중 쉽게 소결(sintering)이 되어 활성이 저하되는 현상을 억제하며, 금속자체만으로 적절한 기계적 강도를 얻기 힘들어서 지지체를 사용한다. 선택된 지지체의 표면의 전기적 상태와 활성물질의 이온 상태에 따라서 촉매의 담지형태가 매우 달라지기 때문에 적절한 지지체의 선정과 촉매의 선택이 매우 중요하다. 촉매의 제조방법에는 일반적으로 함침법, 이온교환법, 침전법 등이 있으며 현재까지 CNT 합성에서 소개되고 있는 구체적인 촉매의 제조방법은 다음과 같다.

(1) 솔-젤 방법

솔-젤 반응에 의한 촉매 제조방법은 Fe nitrate과 같은 전이금속 전구체 물질과 TEOS(tetraethoxysilane), 알루미늄 전구체와 같은 네트워크 형성 물질을 에탄올과 수용액에서 혼합시킨 후, 수 시간동안 gelation 반응을 시킨 후 최종적으로 용매를 제거하기 위한 초임계 건조과정 및 소성과정을 거쳐 촉매를 제조하는 방법이다. 네트워크 형성물질의 역할은 촉매입자를 안정화시키며 열처리 과정동안 소결이 일어나지 않도록 하는 역할을 담당한다.

(2) 함침법

촉매전구체를 용액상에서 상용의 실리카, 알루미늄, MgO 등과 같은 지지체에 접촉시킨 후 다공성 지지체의 외부 기공과 내부기공에 촉매용액을 침투시켜 흡착이 일어나도록 하여 촉매를 제조하는 방법이다.

(3) 고용체법

Co(NO₃)₂·6H₂O 및 Mg(NO₃)₂·6H₂O의 두 전구체를 foaming agent인 urea 혹은 citric acid와 같은 유기화합물과 혼합하여 500°C 정도에서 가열을 통해 연소시킨 후 건조와 분쇄과정을 통해 촉매를 제조하는 방법이다. 조촉매로서 Mo 전구체를 같이 사용하여 촉매를 제조하기도 한다.

현재 고용체법으로 제조한 10nm 미만의 저직경 MWCNT가 전계방출원 소재로 많이 이용되고 있다.

2) 촉매성질을 결정하는 변수들

(1) 촉매의 조성

CNT 합성에 사용되는 촉매는 Fe, Co, Ni 등의 전이금속이 모두 이용될 수 있다. 전이금속의 d 궤도함수는 주양자수가 같은 s 궤도함수나 p 궤도함수보다 침투효과가 작고 원자핵에서 거리가 멀어 에너지 준위가 높다. Fe, Ni, Co 등은 모두 3d 금속이면서 CNT 합성반응에 관여하지만 이들 촉매가 모두 동일한 CNT 순도와 형상을 주지 않는다. Klinke 등은 silica 지지체 상에 Fe, Co, Ni을 담지한 촉매와 아세틸렌 기체를 이용하여 촉매별 CNT 합성실험을 진행하였다. Fe 촉매가 가장 높은 밀도의 CNT를 보여주었으며, CNT의 구조와 흑연화 등의 품질면에서는 Co 촉매가 더 나은 결과를 보여주었다. Ni의 경우에는 비정질 탄소가 많이 합성되었으며 합성된 CNT에는 bamboo 구조가 많이 합성되었다. 솔-젤 방법에 의해 제조된 다른 Fe 함량의 촉매들에 대해 CNT 합성반응이 시도되었다. MWCNT가 모두 합성이 되어졌지만 합성량에 있어서 차이가 크게 발생하였다. 2.3wt.% Fe 촉매의 경우 MWCNT가 소량 합성이 되었으나, 4.4 wt.% Fe 촉매의 경우 MWCNT의 합성량이 크게 증가하였다. 위 두 종류의 촉매의 경우에는 비정질 탄소가 합성이 되지 않았지만, 8wt.% Fe 촉매의 경우에는 비정질탄소가 CNT 외에도 다량 합성이 되었다. 28.5wt.% Fe 촉매의 경우에는 비정질탄소 외에도 탄소나노섬유와 코일구조의 탄소, 탄소입자가 다량 합성되었다.

두 개 이상의 전이금속이 혼합된 촉매가 CNT 합성물의

품질의 향상 혹은 반응온도를 낮춘다거나 등의 CNT 합성 반응에 큰 영향을 준다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. Co-Ni 촉매에 Pt, Pd, Cr 금속의 첨가로 인해 CNT 합성 온도가 700~1,000°C에서 500~550°C로 크게 감소할 수 있다. Harutyunyan 등은 환원되지 않는 Fe 촉매가 900°C에서 활성을 보이지만 20%의 Mo 첨가 후에는 680°C에서 활성이 나타남을 확인하였다. Terbium이 Fe 촉매에 혼합될 경우 Xylene의 열분해에 의해 합성된 MWCNT가 균일성과 순도를 크게 향상시킨 보고가 있다.

(2) 촉매의 size 및 결정학적 방향성

CNT의 내부직경과 촉매 나노입자의 크기는 밀접한 상관관계가 있다. 촉매나노입자가 hole 혹은 pore 상에 위치해 있을 때 CNT의 직경은 hole 혹은 pore의 크기와 거의 동일하다. Dai 등은 입자크기가 큰 촉매금속의 경우에 onion 형태의 탄소물질이 합성되었으며 CNT 합성에는 비활성을 보인다고 보고하였다. Fe/SiO₂ 촉매의 경우에 Fe 촉매의 함량이 아주 많을 경우에 위에서 언급한 바와 같이 CNT가 거의 합성이 되지 않았는데, 이것은 산화된 촉매가 환원 시 다량의 금속촉매로 인해 소성 시 뭉침현상에 기인하여 금속 촉매의 크기가 증가하여 CNT 합성의 활성을 저하시킨 것으로 보고하고 있다.

지지체상에 형성된 촉매입자의 결정학적 방향성이 CNT 합성반응에 영향을 줄 수 있다. 촉매의 결정면에 따라 흡착 성질이 달라지기 때문이다. Pt의 결정면에 따라 탄화수소의 흡착형태가 매우 달라짐을 이미 알고 있는 사실이다. Audier 등은 카본 filament 합성 후에 촉매입자의 결정학적 특성을 분석하였다. 이들의 분석은 촉매입자의 결정학적 방향성과 튜브의 축방향 사이에 상관관계를 보여주었다. 가장 최근에 Ermakova 등이 Ni 촉매 상에 탄화수소의 분해가 Ni 입자의 이방성으로 인해 분해한 용이한 edge에서 일어난다고 보고하고 있으며, 이로 인해 튜브의 축이 Ni의 (111) 면에 평행하다고 보고하였다. 이론적인 결과에 의하면 CNT 합성의 초기단계에서 육각형의 탄소 네트워크가 촉매금속의 원자구조에 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.

IV. CNT의 전계방출거동

Saito 등은 전기영동법 이용하여 텅스텐에 CNT tip을 제작하고, 전계에 의해 전자가 방출 시 sublimation 현상과 CNT의 splitting 현상이 심하게 발생함을 in-situ TEM을 이용하여 시각적으로 데모한 바 있다. [그림 8]은 전계방출 시 CNT의 거동을 보여주고 있다. 전계방출이 일어나는 동안 CNT의 거동에 있어서 상기 splitting, sublimation 현상 외에 alignment, vibration 현상을 추가적으로 관찰하였다. SWCNT의 경우 SWCNT 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.

이들은 이와 같은 실험을 진행하면서 다양한 CNT 팁에 대해 전자방출 turn-on 전압과 파괴전류 값을 다음과 같이 보고하였다.

- 전자방출 turn-on voltage (@0.1uA)

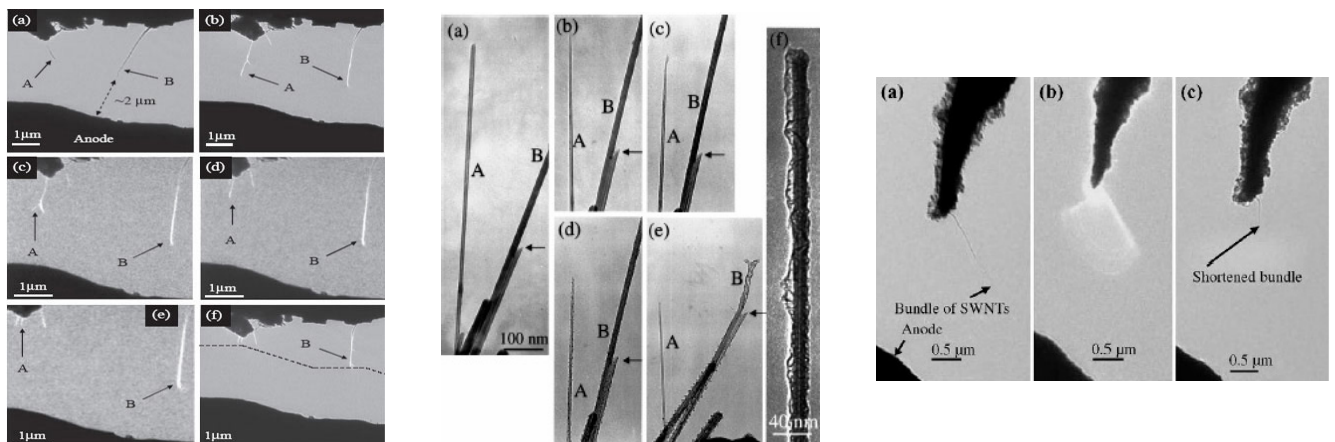
SWCNT bundle (37V) < DWCNT bundle (44V) < MWCNT (56V)

- 최대 유지전류(파괴전)

SWCNT bundle (2.9uA) < DWCNT bundle (11.8uA) < MWCNT (29.6uA)

전자 방출원으로 단일 CNT의 수명은 수백 시간 이상으로 길다. Bonard 연구팀에서 수행한 수명실험 결과는 4개의 CNT의 전계방출 source를 16개월 이상 온도 800°K, 비교적 높은 진공도인 2×10^{-10} mbar 조건에서 100nA의 전류를 흘린 경우에도 파괴되지 않았다고 보고하고 있다. 그러나 CNT 방출원의 파괴는 단일 방출원과 거시적인 cathode의 방출원 array 두 경우에 모두 나타난다.

파괴 현상에 대한 확실한 원인을 알 수 없으나 가능한 이



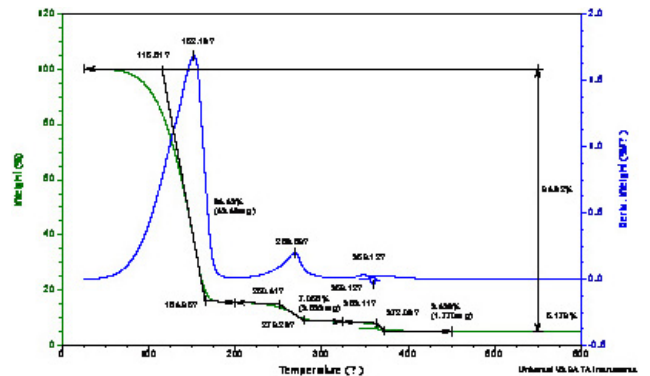
[그림 4] Saito 교수팀에서 관찰한 전계방출시의 CNT 거동 (splitting, sublimation, vibration)

유를 생각해 볼 수 있다. 첫째, 정전기적 원인에 의한 휘어짐 또는 기계적 스트레스로 인한 변형이 tip의 형태나 tip 주위에 변형을 일으켜 주위의 전계를 변화시킬 수 있다. 전계에 의한 스트레스가 CNT 전체 표면에 대해 국부적인 stress tensor를 적분하여 구할 수 있으며, 이 스트레스가 CNT에 상당한 압력을 가할 수 있다. 전계에 의한 스트레스가 CNT 자체의 기계적 강도를 초과하거나 혹은 CNT가 기판에 부착된 힘보다 강할 경우 CNT 전자 방출원의 기능이 상실될 수 있다. 둘째, 높은 전류가 CNT의 파괴를 가속화시킬 수 있다. SWCNTs 경우 300nA에서 1A 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. CNT의 외벽의 손상되거나 cap의 제거, 외벽이 벗겨지거나, CNT 끝이 비정질화되는 현상이 나타난다. 일반적으로 MWCNTs의 경우 10A 정도가 한계전류이지만 1A 이하의 전류 이하에서 안정되고 긴 수명을 보이게 된다. CNT 전자방출원의 한계 전류값에 대한 데이터를 확보할 수 있으면 수명확보를 위한 CNT cathode 설계를 CNT tip 밀도 조절 측면에서 접근할 수 있지만, 이럴 경우 모든 CNT tip의 형상이 동일해야 된다는 가정이 있어야 한다. CNT 전자 방출원을 합성하는 연구팀들은 이와 같이 CNT의 규격을 균일하게 합성하는 방법을 찾는 것이 매우 중요하다. 셋째, 잔류 가스가 중대한 영향을 미치게 된다. 이온화된 가스분자에 의해 비 가역적인 파괴가 이루어질 수 있으며, 패널 내부에 존재하는 산소나 수증기에 의한 공격은 Ar이나 H₂에 비해 비 가역적인 전류의 감소를 가져오게 된다. CNT 전자 방출원의 다른 파괴 메커니즘은 arcing에 의한 것이며, 전계 방출에 의해 양극과 음극 사이에 arcing이 발생할 수 있다. 이러한 arcing은 다이아몬드나 DLC (Diamond like carbon) film에서 발견되었으며, 대부분 높은 전류, cathode와 anode의 out-gassing 또는 국부적인 cathode 재료의 evaporation, spacer 등의 구조적인 문제 등에 의해 양극 사이에 전도 channel이 형성되어 발생하게 된다.

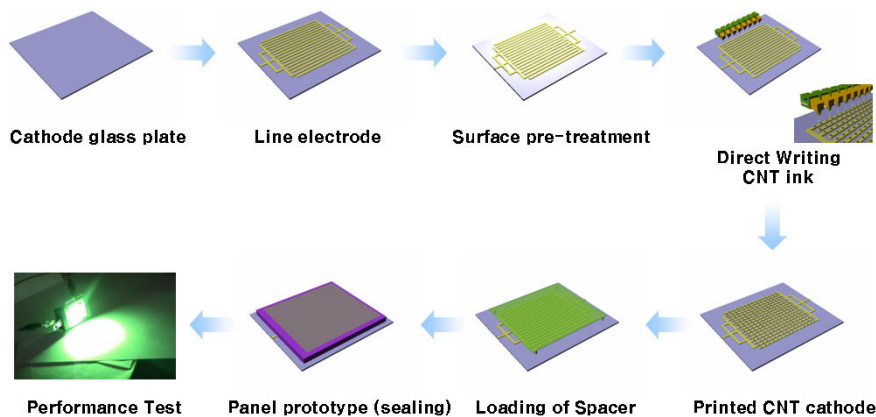
CNT 캐소드의 수명저하 요인으로서 여러 가지 요인이

제시되고 있으나 주로 낮은 CNT 유효 팁 밀도, 잔류가스 발생에 의한 낮은 진공도의 문제가 가장 크며 이것은 현재 대부분 사용하고 있는 CNT나 형광체의 페이스트 기반의 스크린 프린팅 방법에서 발생되고 있다. CNT 페이스트는 기본적으로 유기바인더를 사용하며 다성분계 혼합물의 기계적인 밀링공정을 통해 제조된다. 그림은 CNT 페이스트의 TGA 분석데이터이며, 원시료의 CNT의 산화온도가 550°C 인데, 페이스트 공정이후 산화온도가 360°C 정도로 약 200°C 정도 감소함을 알 수 있다. 유기바인더는 소성 시 아킹의 원인이 될 수 있는 잔탄 및 잔류기체 발생을 위한 진공도 저하 원인을 제공한다. 또한 밀링시 CNT 에미터 자체가 심한 기계적 손상을 입어 소성 및 패키징 공정단계에서 열화문제가 발생한다. 이는 CNT 팁 밀도를 현격히 감소시켜 결국 수명을 급격히 저하시키는 문제를 야기시킨다.

CNT-BLU의 조기 상용화를 위해 상기 수명저하문제를 해결할 수 있는 혁신적인 CNT cathode를 확보해야 하며, 규격화된 전계방출용 맞춤형 CNT 소재에서부터 새로운 방식의 패터닝 공정기술까지의 핵심기술을 확보해야 할 필요가 있다. 현재까지 CNT cathode 제작방식으로 수행되었던 screen printing 방법 이외의 CNT ink를 기반의 direct writing 기술을 접목하여 CNT BLU의 수명문제 등을 근본적으로 해결할 수 있는 기술개발이 전자부품연구원에서 수행 중에 있다.



[그림 5] CNT 페이스트의 TGA 분석



[그림 6] 전자부품연구원에서의 CNT 캐소드 제작 및 패널제작 공정도

V. CNT 전자방출원 사업동향

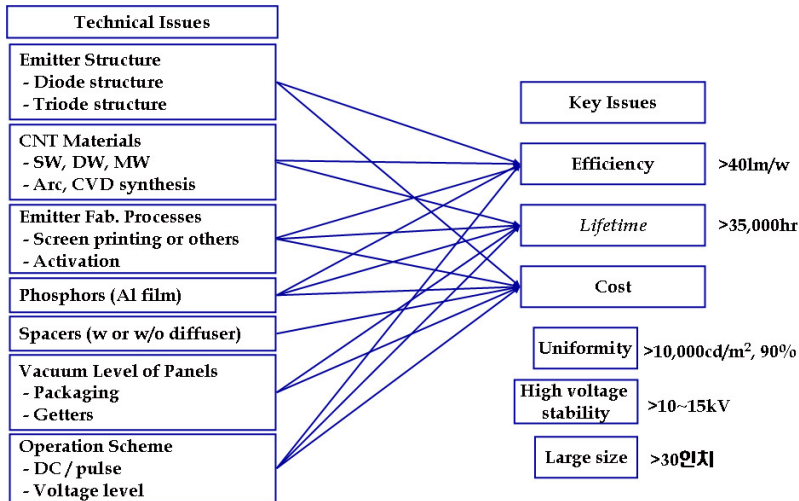
CNT 전자방출원을 이용하는 전계방출소자 개발에 있어서 기술적인 이슈와 상용화의 key issues 들을 [그림 7]과 같이 정리하였다. 에미터의 구조, CNT 소재의 종류, 에미터 제작공정, 형광체, 스페이서, 구동 등의 기술이 전계방출소자의 효율, 수명, 비용, 휘도균일도 등의 사업화 이슈와의 상관관계를 보여주고 있으며, 오른쪽의 수치는 상용화가 가능한 목표 수치를 보여주고 있다.

전계방출용 CNT 합성은 주로 업체를 중심으로 진행되고 있으며, 전 세계적으로 약 15여개 정도의 업체가 전계방출용 CNT를 생산하고 있다. 현재까지 전계방출디스플레이(FED), LCD-BLU, 조명 등에 적용할 수 있을 정도로 충분한 전류 밀도 특성과 수명을 동시에 만족시키는 CNT 전자방출원을 합성하는 기업은 없는 상황이다. [표 2]는 국내의 대표적인

전계방출용 CNT를 합성하는 회사이다.

대표적으로 미국의 CNI사가 각각 아크방전법과 CVD 공정을 이용하여 SWCNT를 합성하고 있으며, Xintek사는 자체 합성한 전계방출용 CNT 소재 사업보다는 응용제품 (Electron Source, eg. X-ray tube) 사업화에 초점을 두고 있다. X-ray 튜브는 이미 상용화가 되었으며 국내에서도 한국전기연구원에서 X-ray 튜브를 개발하고 있는 상황이다. 최근 Osaka gas에서 촉매 CVD 방법인 one pod reaction에 의해 내부에 Fe 금속이 침투되게 유도하여 부분적으로 금속 함유(30~50% Fe 함유)에 의해 제품명 ‘Meta-Carbo’의 MWCNT 제품을 소개한 바 있으며, 30nm 직경의 CNT 튜브 내부에 Fe 금속이 함유된 것을 특징으로 한다. 고전류밀도 및 고수명 특성을 가진다고 보고하고 있으나 현재까지도 검증자료가 부족한 상태이다.

일본의 JFE Eng.사는 상압 아크 플라즈마 방법을 이용하여 거의 100% 순도의 tape 형상 MWCNT를 합성하여 작년도 일본 Nanotech 2005 전시회에 출시한 바 있으나 현



[그림 7] CNT 전계방출소자의 기술 및 사업화 이슈

[표 2] 국내외 전계방출용 CNT 제조회사

회 사 명	합성방법	CNT type	특 징
Unidyme (美)	CVD	SWCNT	고순도, MWCNT 일부포함
Carbaon Solution (美)	ARC	SWCNT	35wt.% 순도
Nanocyl (벨기에)	CVD	MWCNT	10~15nm
Nano Amor. (美)	CVD	MWCNT	5~30nm
Xintek (美)	CVD	MWCNT	3~8nm, 응용 (X-ray tube)에 초점
Osaka Gas (日)	CVD	MWCNT	30nm 직경, 튜브내 금속함유
Applied Nanotech (美)	ARC	SWCNT	Cs 도핑, CNT 방출원 원천특허주장
Hanwha Nanotech (韓)	CVD	MWCNT	3~10nm, 10~20nm 범위 직경제어
Futaba (日)	ARC	MWCNT	디스플레이 개발 동시 진행
Dupont (美)	Laser	SWCNT	CNT paste 제조
Nano Solution (韓)	CVD	MWCNT	3~10nm



[그림 8] Osaka gas의 'Meta-Carbo' 제품(좌)과 Fe 함유된 CNT 개념도(우)

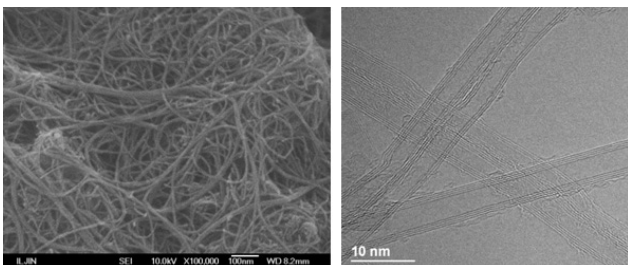
재의 개발상황은 전혀 알려지지 않고 있다. 스프레이 법에 의해 직경 2mm의 cathode를 제작하고, 1mA에서 수명 테스트 실시 결과 3,000 시간 이상의 안정된 결과를 보고하였다. Toray, 오사카가스, 듀폰 등은 CNT를 paste화하여 제품을 제공하고 있다.

국내에 CNT 소재를 제품화하여 판매하는 기업은 한화나노텍, 카본나노텍, 나노텍, CNT, 나노솔루션 등 약 5개 정도의 회사가 있다. 한화나노텍은 주로 전계방출용 MWCNT 소재를 집중적으로 합성하고 있으며, 다른 기업들은 대부분 고분자 복합체 적용을 위한 CNT 대량합성에 집중하고 있다.

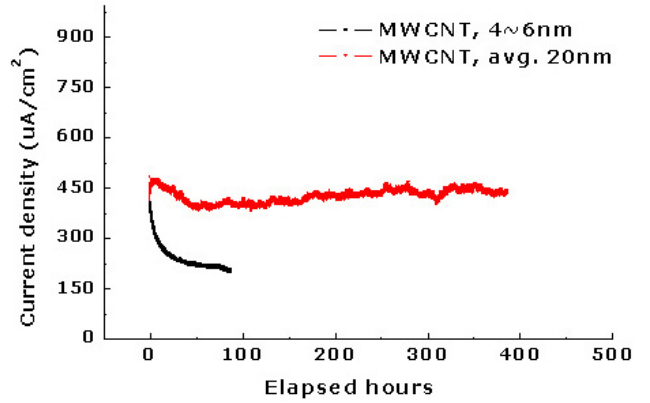
한화나노텍은 전계방출용 CNT 소재를 합성하고 있으며, CNT의 직경을 10nm 전후로 하여 좀 더 정밀하게 구조제어한 후 다양한 직경의 CNT 소재를 판매해 오고 있다. [그림 9]는 한화나노텍에서 개발한 전계방출용 CNT 소재에 대해 20nm급 직경의 MWCNT가 4~6nm급 CNT에 비해서 전류밀도 특성 및 휘도균일도 특성을 다소 감소하지만 수명특성이 월등히 우수함을 발표한 바 있다.

포항산업과학연구원(RIST) 등의 민간연구소에서 MWCNT를 합성하고 금속을 코팅하여 전계방출원으로 활용하고 소형의 전계방출소자를 구현한 바 있다. 코팅된 CNT의 수명 특성이 현저히 증가함을 보고하였다. 전자부품연구원에서는 현재의 수준보다 성능이 향상된 개념을 기초로 CNT cathode를 개발한바 있다.

향후 CNT 전자방출원의 개발 issue들은 디스플레이, 광원 등의 패널 수명과 휘도균일도를 충분히 확보하는 것이며, 이를 위해서는 cathode, 형광체의 anode, 패키징 등의 모든 요소기술들이 한 단계 진화된 개념의 기술 향상이 있어야



[그림 9] 한화나노텍사의 전계방출용 CNT images



[그림 10] 한화나노텍의 전계방출소자용 CNT의 직경에 따른 전계방출 안정성

한다. 패널수명 및 휘도균일도 향상을 위해 CNT 전자방출원의 역할도 매우 중요하며 이를 위해 CNT의 한계전류 증대, 내구성 향상, 충분한 CNT tip 밀도 확보, 잔류기체 발생원 최소화 등의 연구가 진행되어야 한다. 다음은 CNT 전자방출원의 성능향상을 위해 소재 측면에서 수행되어야 할 기술적 내용이다.

1. CNT의 내구성 등 구조적 특성 강화
 - CNT 결정성 향상(합성/후처리)에 의한 내구성 증대
 - CNT 도핑/코팅 등에 의한 CNT 내구성 강화
2. CNT 길이 조절에 의한 유효 전계방출 tip 증가
3. 유기 바인더 소성 후의 CNT 산화온도 감소 폭 최소화
4. CNT 전자방출원 손상 및 오염문제 최소화
5. CNT 잔류가스(O₂, CO₂, CO, CH₄ 등) 발생원 최소화
 - 잔류기체별 에미터 특성의 영향 평가
 - CNT 표면에 흡착된 기능기, 유기 흡착물질의 완전 제거
 - No outgassing의 CNT cathode 제작기술
 - ; 유기바인더 free, 대면적 기판 CNT 성장기술
 - 정제공정의 최소화를 통한 기능기 도입의 억제

VI. 결 론

LCD BLU 및 X-ray tube 등에 적용할 수 있는 CNT 전계방출소자는 CNT 응용분야 중에서 현재 시장에 가장 근접한 분야이며, 기술의 발전 속도와 사업화 관점에서 가장 유력한 분야이다. CNT 전계방출소자의 상용화를 위해 해결해야 할 과제는 충분한 수명 확보, 휘도균일성, 신뢰성, 가격경쟁력 확보하는 것이며 시장선점을 위해 매우 시급하다. 현재 CNT 전계방출소자를 개발하고 있는 기업의 경우 수명과 신뢰성 측면에서 한계를 드러내고 있으며 이로 인해 사업화가 지연되고 있는 상황이다. 이와 같은 문제를 해결할 경우 CNT 전계방출소자의 사업화가 현실화됨에도 불구하고 기업에서의 핵심 요소기술의 미확보와 현재까지의 투자에 대한 부담을 이유로 지속적인 대규모 투자를 꺼려하고

있는 상황이다.

CNT 전계방출소자의 사업화를 위해서는 한 단계 진화된 개념의 혁신적인 CNT cathode 확보를 위한 규격이 정확히 정의된 맞춤형 CNT 소재 합성 및 CNT 성장기술, 대면적 미세 패터닝 기술이 확보되어져 한다. 본 고에서 소개한 CNT 전자방출원의 합성방법 및 현황이 향후 더욱 향상된 성능의 CNT 전자방출원을 확보하는데 있어서 도움이 되기를 희망하며 조만간에 BLU 및 조명시장에서 CNT 기반의 다양한 전계방출소자가 시장에 출시되기를 기대한다.

참 고 문 헌

- [1] Ok-Joo Lee, Sun-Kyu Hwang, Soo-Hwan Jeong, Pyung Soo Leeb, Kun-Hong Lee, Synthetic Metals, Vol. 148 (2005) pp. 263-266.
- [2] Hiroki Ago, Satoshi Ohshima, Kazuhito Tsukuagoshi, Masaharu Tsuji, Motoo Yumura, Current Applied Physics, Vol. 5 (2005) pp. 128-132.
- [3] Anne-Claire Dupuis, Progress in Material Science

(2005) pp. 929-961.

- [4] Yahachi Saito, Kazuyuki Seko, Jun-ichi Kinoshita, Diamond & Related Materials, Vol. 14 (2005) pp. 1843-1847.

저 자 소 개



한 종 훈

1995~1999 : 포항공과대학교 화학공학 학사, 1993~1995 : 포항공과대학교 화학공학 석사, 1988~1992 : 포항공과대학교 화학공학 박사, 1999. 2~2000. 1 : 포항공과대학교 Post-Doc, 2002. 4~2003. 3 : RICE University Post-Doc, 2003. 4~2005. 3 : RICE University Visiting Scholar, 2000. 2~2006. 2 : 일진나노텍 개발팀장, 2006. 3~2006. 5 : 일진나노텍 연구소장, 2006. 6~현재 : 전자부품연구원 책임연구원