

### 유동층에서 합성된 MWCNTs의 전계방출 특성

손승용, 이동현\*, 김상돈<sup>1</sup>, 홍상영<sup>2</sup>, 조신제<sup>2</sup>, 성수환<sup>3</sup>  
 성균관대학교 <sup>1</sup>KAIST; <sup>2</sup>일진나노텍, <sup>3</sup>경북대학교  
 (dhlee@skku.edu\*)

### Field Emission Property of Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized in a Fluidized Bed Reactor

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee\*, Sang Done Kim<sup>1</sup>, Sang Young Hong<sup>2</sup>, Shin Je Cho<sup>2</sup>,  
 Su Whan Sung<sup>3</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, <sup>1</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering & Energy and Environment Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology, <sup>2</sup>Iljin Nanotech Co., <sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University  
 (dhlee@skku.edu\*)

#### 서론

탄소나노튜브는 그 독특한 구조로 인해 아주 흥미로운 성질을 가진다. 탄소나노튜브는 전계방출 에미터, 반도체, 이차전지 전극 등의 제조에 응용될 수 있는데, 특히 높은 직경 대 길이 비, 높은 열적 화학적 안정성, 우수한 열전도도, 기계적 강도를 가지고 있기 때문에 전계방출 에미터로서의 응용 가능성이 아주 큰 것으로 알려져 있으며 [1,2], 이미 탄소나노튜브를 이용한 display lamps, arc arrestors 그리고 X-ray sources 등에 사용되고 있다 [3]. Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs)는 낮은 전계방출 전압을 나타내지만 Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)가 SWCNTs보다 긴 수명을 가지고 있기 때문에 전계방출 tip으로서의 높은 잠재력을 인정받아 널리 연구되고 있다 [4]. 아크방전법으로 합성된 탄소나노튜브를 FED (Field Emission Display)용의 전자방출 tip을 제조하기에는 정제가 어렵고 많은 비용이 든다. 반면에 CVD 합성법은 높은 품질의 CNTs를 저비용으로 생산하는 것이 가능하고 또한 screen-printing process를 기반으로 하는 대면적 FED에 적합하다 [5]. 특히 유동층을 이용한 CVD 합성법은 기상 반응물와의 뛰어난 접촉효율을 가지고 있어서 고품질 CNT의 대량 합성에 유리하다 [6].

.카본소스의 종류, 합성온도, 촉매입자의 크기, 촉매 지지체의 종류 등은 CNTs의 성장에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다 [7]. 최근 See와 Harris [8]는 유동층을 이용한 CNTs 합성법에 관련된 논문들을 리뷰한 후 CNTs의 특성 (직경, 길이, 형상 등)과 이에 영향을 주는 중요한 변수들과의 상관관계는 아직 명확히 밝혀지지 않고 있다고 말하고 있다. Son 등 [9]이 수행한 유동층에서 합성조건을 달리한 실험에서는 carbon source로서 메탄을 사용하고 반응 온도가 높을수록 저직경의 결정성이 좋은 탄소나노튜브가 합성되었다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 직경 및 결정성과 전계방출 특성과의 관계를 알기 위해 유동층에서 각각 다른 합성 조건에서 합성된 직경이 5.3 ~ 21.7 nm이고  $I_D/I_G$ 가 0.29~1.46 인 MWCNTs로 전류방출 특성을 측정하였다.

## 실험

유동층합성법으로 전계방출 전극용의 MWCNTs를 합성하였다. 유동층에서 CNTs의 합성방법은 손 등[10]에서 자세히 설명되어 있다. 합성된 MWCNTs는 FE-TEM (JEOL, JEM 2100F), FE-SEM (JEOL, JSM-7000F), FT-Raman spectrometer (Burker, FRA 106/S)로 분석되었다. 합성된 MWCNTs의 전계방출 특성의 테스트는 다이오드 구조의 필름 표면상의 일정 emission site에서 I-V 플롯을 그리는 전통적인 방법으로 수행되었다. CNTs 페이스트는 바인더 폴리머와 MWCNTs, frits glass를 섞은 3-roll milling 공정을 거쳐 유기 용제 내에서 교반기로 잘 섞어줌으로써 제조될 수 있다. 그 다음 이 CNT 페이스트를 screen-printing 방법으로 전도성 물질을 코팅한 유리 기판에 역시 동일한 screen-printing 방법으로 5x4 cm<sup>2</sup>의 면적으로 코팅한 후 약 한 시간 동안 상온에서 건조시킨 후 유기 물질을 제거하기 위해 가열로에서 고온으로 처리한다. 이 공정을 마치면 마침내 전계방출 특성을 테스트 할 수 있는 screen-printing CNT 페이스트 기판이 완성되는데 유리 기판위의 dot 형태의 CNT 페이스트의 확대 이미지를 Fig. 1의 (a)~(c)에 나타내었다.

Screen printing 된 시편의 상면에는 형광체가 코팅된 글라스 기판을 올려놓고 두 기판 사이에 공간을 주기 위해 일정한 크기의 1mm 크기의 spacer를 끼워놓는다. 그 개략도를 Fig. 2의 (a)에 나타내었고 전계방출 테스트를 위해 진공 챔버 내에 시편을 setting한 이미지를 Fig. 2의 (b)에 나타내었다.

## 결과 및 토론

Fig.3은 여러 조건에서 합성된 탄소나노튜브 샘플로 전계방출 실험을 실시하면서 촬영한 이미지로서 탄소나노튜브의 tip에서 방출된 전자가 윗면의 형광체에 부딪히면서 빛을 발생시키는 것을 광학 카메라로 촬영한 것이다. 모두 1500 V의 전압에서의 전계방출 이미지로서, 형광체의 밝기에 의해 합성 조건이 다른 각각의 탄소나노튜브의 전계방출 성능에 큰 차이가 있다는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 turn on field가 낮을수록, 전류 밀도가 높을수록 전계방출 특성이 좋다는 것을 의미한다.

각 탄소나노튜브의 전계방출 성능을 수치화하기 전류밀도를 측정해 보았다. Fig.4는 전류방출 실험에서 인가된 전기장의 증가에 따른 전류밀도의 증가를 측정한 그래프이다. X축은 전기장, Y축은 전류밀도인데 낮은 전기장에서 높은 전류밀도를 나타낼수록 전계방출 효율이 우수한 탄소나노튜브라는 것을 의미한다. Fig.4의 (a)는 질소분위기에서 각각 다른 합성조건에서 합성된 CNTs 샘플의 전류밀도 특성을 나타낸 결과 그래프이다. 그림에서는 N-1> N-2> N-3> N-5> N-4의 순서로 전계방출 특성이 좋은 것을 알 수 있다. 각 샘플의 결정화도를 나타내는 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>값은 N-1> N-2> N-3> N-4> N-5의 순서였다. 평균직경은 직경이 작은 순서대로 N-1> N-2> N-3> N-5> N-4의 순이었다. 실제 전계방출 실험에서의 전계 방출 효율이 N-1> N-2> N-3> N-5> N-4의 순이었으므로 직경이 작을수록 전계방출의 효율이 향상됨으로써 직경 순서와 전계방출 성능의 순서가 정확히 일치함을 알 수 있었다. Fig.4의 (b)는 아르곤 분위기에서 각각 다른 합성조건에서 합성된 CNTs 샘플의 전류밀도 특성을 나타낸 결과 그래프이다. Fig.4 (b)의 결과에서와 마찬가지로 측정된 3개의 결과 그래프에서 평균직경이 가장 작고 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>값이 가장 높은 Ar-1의 전류밀도 특성이 가장 우수하였다.

## 결론

유동층을 이용한 CVD합성법에서 합성온도, 분위기가스, 그리고 혼합가스의 비와 같은 합성조건을 달리했을 때는 직경과 결정성에 차이가 많은 탄소나노튜브가 합성되었다. 1173 K의 온도에서 Ar/ H<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> = 1/ 0 /3 (4000 sccm)의 유량비로 2시간 동안 합성한

CNTs의 결정성이 가장 좋았고 1173 K에서  $N_2/H_2/CH_4 = 3/0/1$  (4000 sccm)의 유량비로 1시간 합성한 CNTs의 평균 직경이 가장 작았다.

탄소나노튜브의 직경이 작을수록, 그리고 결정성이 좋을수록 높은 전계방출 특성을 나타내었다. 질소 분위기에서 합성된 탄소나노튜브 중에서 가장 결정성이 좋은 탄소나노튜브 샘플의 평균직경 전류밀도는 전기장이  $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 일 때  $2.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 였고 Ar 분위기에서 합성된 탄소나노튜브도 전기장이  $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 일 때  $1.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 측정되었다.

### 참고문헌

1. W.B. Choi, D.S. Chung, S.H. Park and J.M. Kim, *In: SID '99 DIGEST*, **1134-1137**, (1999).
2. J.M. Kim, W.B. Choi, N.S. Lee, J.E. Jung, *Diamond and Related materials*, **1184-1189**, 9 (2000).
3. W.I. Milne, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, S.B. Lee, D.G. Hasko, H. Ahmed, O. Groening, P. Legagneux, L. Gangloff, J.P. Schnell, G. Pirio, D. Pribat, M. Castignolles, A. Loiseau, V. Semet, Vu Thien Binh, *Diamond and Related Materials*, **422-428**, 12 (2003).
4. J.T. Li, W. Lei, X.B. Zhang, X.D. Zhou, Q.K.L. Wang, Y.N. Zhang, B.P. Wang, *Applied Surface Science*, **96-104**, 220 (2003).
5. Zh. Zhang, Z. Sun, Y. Chen, *Applied Surface Science*, **3292-3297**, 253 (2007).
6. A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, Ph. Mauron, A. Reller, Y. Zhang, A. Zuttel, *Materials Science and Engineering C*, **119-12319**, (2002).
7. Q.W. Li, H. Yan, J. Zhang, Z.F. Liu, *Carbon* **829**, 42 (2004).
8. C.H. See, A.T. Harris, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **997-1012**, 46 (2007).
9. S.Y. Son, D.H. Lee, S.D. Kim, S.Y. Hong, S.J. Cho, S.W. Sung, *2007 한국 화학공학회 봄 학술 대회 논문집*, **864-867**, (2007).
10. S.Y. Son, D.H. Lee, S.D. Kim, S.W. Sung, Y.S. Park, J.H. Han, *Korean J. Chem. Eng.*, **838-841**, 23 (2006).

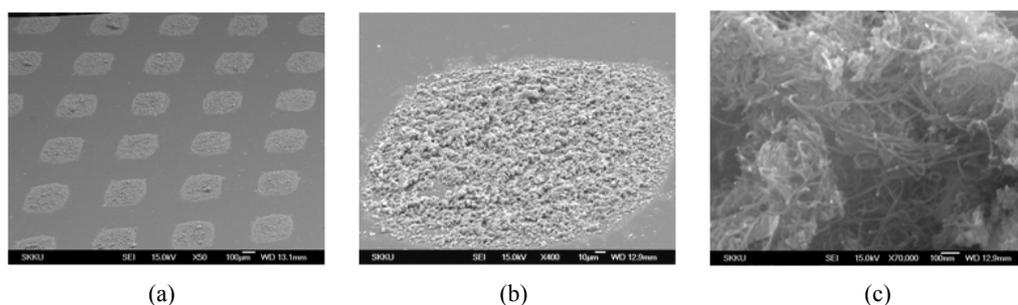


Fig. 1. SEM micrographs of the 500x500  $\mu\text{m}$  square array with screen-printed CNTs on the glass of (a) 50 magnifications, (b) 400 magnifications, (c) 70,000 magnifications.

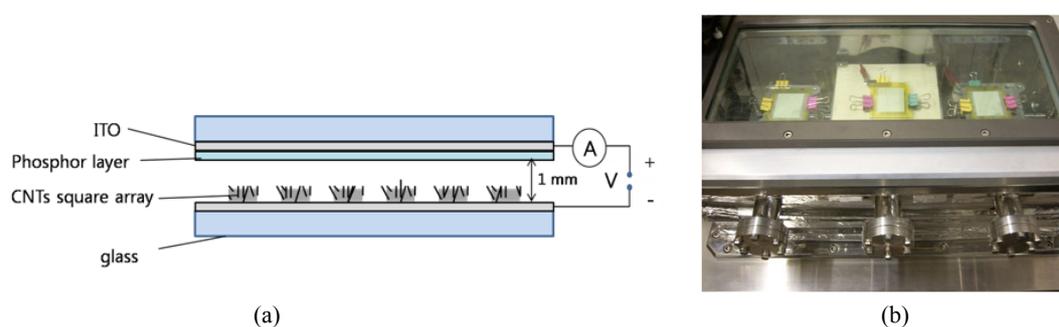


Fig. 2. (a) The sketch map of a diode configuration field emission measurement setup, (b) Photograph of a vacuum chamber for measurement of the emission current–voltage characteristics of screen-printed CNTs cathodes (Iljin Nanotech Ltd)

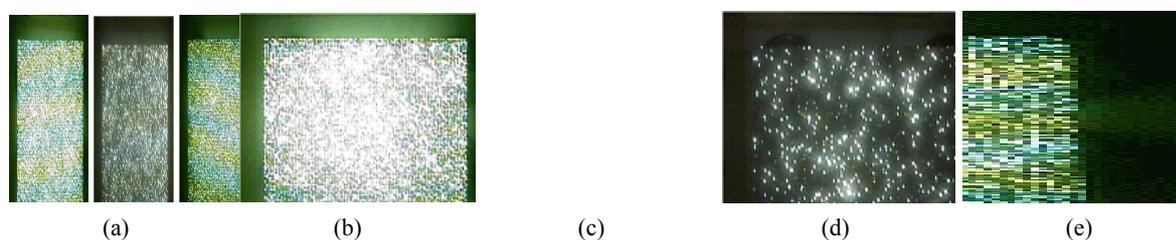


Fig. 3. The fluorescent photos of the screen-printed CNTs films with different  $I_D/I_G$  at the same applied field ( $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ): (a) 0.29; (b) 0.32; (c) 0.60; (d) 0.75 and (e) 0.96

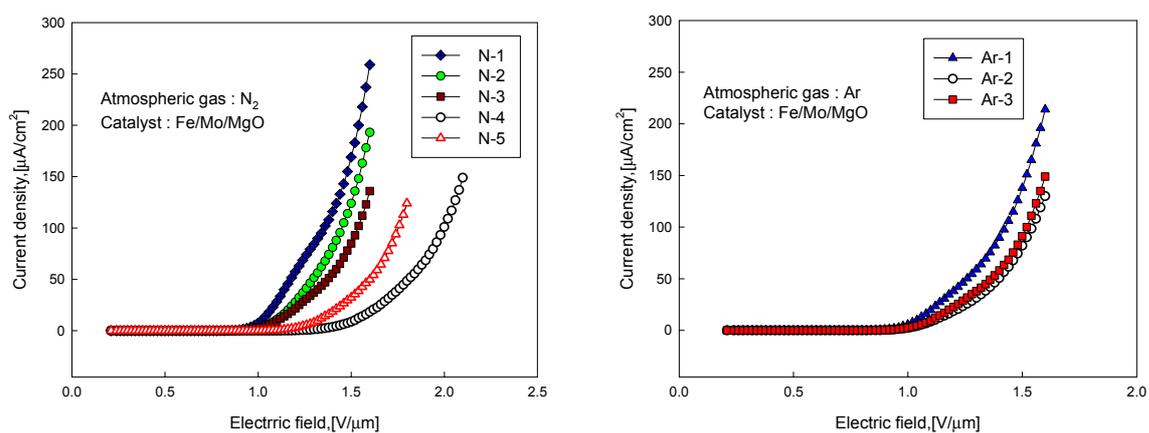


Fig. 4. The field emission characteristic of the carbon nanotube film during applying incremental voltage; the curves of the emission current density vs. applied electric field (a) atmospheric gas was  $\text{N}_2$  and (b) atmospheric gas was Ar.