(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0085838
(43) 공개일자 2009년08월10일

(51) Int. Cl.
H01J 1/30 (2006.01) *H01J 9/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0011708
(22) 출원일자 2008년02월05일
심사청구일자 2008년02월05일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울 광진구 군자동 98 세종대학교
(72) 발명자
이내성
서울 양천구 목동 904번지 목동신시가지아파트 410-207
이한성
서울 광진구 군자동 373-5번지
전지현
경기 시흥시 정왕동 2305-10 삼주빌라 301호
(74) 대리인
김인한, 김희곤

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 탄소나노튜브의 전계방출 향상 방법

(57) 요 약

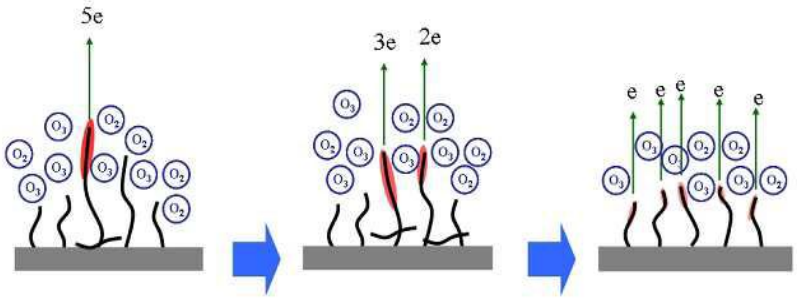
본 발명은 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화성 가스 분위기에서 탄소나노튜브 사이의 길이 차이를 줄이는 전기적 균질화 처리를 통해 전계방출 균일도와 소자 수명을 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 전기적 균질화 처리는 긴 탄소나노튜브가 집중적인 전자방출에 의한 Joule 열 때문에 약 2000 K 정도의 고온까지 가열될 될 때 전자방출에 의해 팁 끝이 손상 받아 끊어지는 현상을 이용하여 작동하는 탄소나노튜브 에미터의 수를 증가시키는 것이다.

이때 대표적인 산화성 가스인 산소와 오존을 사용하여 수행함으로써 짧은 시간에 전계방출 균일도와 수명을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 특히 산화성이 더욱 강한 오존의 경우가 산소의 경우보다 처리시간이 더욱 짧은 것이 특징이다.

일정 전류 모드에서 실시한 산화성 가스를 이용한 균질화 처리의 경우 Joule 열을 일정하게 하며 방출하므로 균질화 처리시간을 매우 짧게 할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

산화성 가스 분위기에서 탄소나노튜브를 전기적 균질화 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 산화성 가스는

산소(O_2) 또는 오존(O_3)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전기적 균질화 처리는

일정전압모드 또는 일정전류모드에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 일정전압모드에서 수행되는 경우

일정 압력하에서 전기적 안정화 처리를 수행한 후, 산화성 가스를 주입하여 수행하되, 초기 방출전류밀도의 1/4까지 감소하는데 걸리는 시간까지 균질화 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 일정 압력은

10^{-7} torr 이하의 압력인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 일정전류모드에서 수행되는 경우

일정 기준 전류를 유지하면서 산화성 가스를 주입하여 수행하되,

전압이 설정된 기준 전압까지 상승할 때까지 균질화 처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 일정 기준 전류는

전류밀도 8mA/cm^2에 해당하는 기준 전류 28uA를 유지하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 기준전압은

600V(전계 2V/um)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

청구항 9

제 4항 또는 제 6항에 있어서,

상기 주입되는 산화성 가스는

$5X10^{-5}$ torr ~ 5 X 10^{-4} torr까지 주입되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산화성 가스 분위기에서 탄소나노튜브 사이의 길이 차이를 줄이는 전기적 균질화 처리를 통해 전계방출 균일도와 소자 수명을 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브의 전계방출 특성 향상방법에 관한 것이다.

<2> 본 발명은 다양한 형태로 제작되는 모든 탄소나노튜브 소자의 전계방출 향상을 위해 적용될 수 있다.

배 경 기 술

<3> 종래의 탄소나노튜브를 이용한 전계방출소자를 제조하는 방법에는 기판에 촉매를 형성한 후 화학기상증착법(chemical vapor deposition)으로 탄소나노튜브를 수직 성장시키는 방법, 여러 합성방법으로 제조된 탄소나노튜브를 액상의 용매와 배합 후 스핀코터(spin coater)나 스프레이(spray), 잉크젯(ink-jet)을 사용해 형성하는 방법, 점성이 있는 고분자 수지와 용매, 충진제, 기타 첨가물등을 탄소나노튜브와 배합하여 페이스트를 만든 후 스크린 인쇄하는 방법 등이 있다.

<4> 여러 공정을 통해 2, 3, 4극관 구조로 전계방출소자를 만들 수 있으며 캐소드(cathode)와 애노드(anode)는 일정한 절연 공간을 두고 패키징 된다. 디스플레이로의 응용을 위해서는 애노드 형광막과 스페이서가 장착된다.

<5> FED나 BLU 등 현재 연구 중인 탄소나노튜브 전계방출 평판디스플레이 소자들은 수은을 전혀 포함하지 않는 친환경 소자로서 기판 전체가 고르게 발광하는 면발광체이기 때문에 두께가 얇고 광학부품의 수를 크게 줄일 수 있다.

<6> 또한 기존 LCD의 소비전력 및 명암비를 획기적으로 개선할 수 있는 로컬 디밍(local dimming)과 빠른 동영상에서의 잔상 현상을 없앨 수 있는 임펄스(impulse) 구동이 가능하다는 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 아직도 기술 완성도가 낮아 상용화까지는 극복해야 할 난관들이 많이 남아있다.

<7> 그 중에서도 대 면적에서 균일하게 전자를 방출하고 장시간의 수명을 유지해야 하는 등의 문제는 가장 어려우면서도 상용화 측면에서 반드시 해결되어야 할 과제이다.

<8> 일정한 면적의 시편에서 필요한 양의 전자를 방출시킬 때, 시편의 전계방출 수명과 균일도는 전자방출에 실제 참여하는 에미터의 수에 의해 좌우될 것이다. 그러나 스크린 인쇄법으로 제조된 시편은 탄소나노튜브들의 길이가 크게 달라 전계방출시 길이가 긴 것들만 작동을 하게 되어 적은 수의 탄소나노튜브들만이 전자를 방출하므로 불균일한 발광을 보이며 에미터의 수명도 짧아지는 문제가 생긴다.

<9> 또한 스크린 인쇄에 의해 탄소나노튜브 에미터를 제조할 때 하나의 도트(dot) 내에는 많은 탄소나노튜브 에미터들이 존재하게 되는데 이들은 앞에서 언급하였듯이 서로 다른 길이를 가지고 있다. 동일한 크기의 외부 전계(electric field)를 길이가 서로 다른 탄소나노튜브에 가하게 되면 길이가 가장 긴 탄소나노튜브의 팁 끝에서 가장 높은 전계가 걸리게 된다.

<10> 이 때 탄소나노튜브의 팁 끝에 걸리는 전계의 크기(E)는 외부전계(E_0)에 전계보강인자(β)를 곱한 크기에 해당한다. 즉, $E=\beta E_0$이다. 여기서 전계보강인자 β는 탄소나노튜브의 형상, 즉 길이 ℓ과 반지름 r에 의해 결정되며, 그 관계는 $\beta=\ell/r$로 주어지게 된다.

<11> 탄소나노튜브의 길이가 서로 다르면 가해진 외부전계(E_0)에 의해 길이가 서로 다른 탄소나노튜브 팁 끝에 걸리는 전계(E)가 차이를 보이게 되므로 이들 탄소나노튜브 사이의 전계방출 특성이 달라진다.

<12> 결국 길이가 긴 소수의 탄소나노튜브에서만 집중적으로 전자가 방출되고, 상대적으로 길이가 짧은 대다수의 나머지 탄소나노튜브는 전계방출에 참여하지 못하게 된다. 길이가 짧은 탄소나노튜브들은 긴 탄소나노튜브들에 의해 전계가 차폐(shielding)되어 전자방출에 기여하지 못하게 되는 것이다.

<13> 결국 소수의 탄소나노튜브에서만 전자가 방출됨으로써 전체 면적에서의 전계방출 균일도가 떨어지고 수명도 짧아지게 된다. 또한, 탄소나노튜브 에미터가 비슷한 길이를 가지더라도 높은 밀도로 형성될 경우 서로 전계를 상쇄시켜 효과적인 전계방출을 기대하기 어렵다.

<14> 요구되는 전계방출 균일도 및 수명을 확보하기 위해 탄소나노튜브 에미터 사이의 길이를 최대한 균일하게 할 수 있도록 탄소나노튜브 페이스트 및 에미터 제조공정을 최적화하는 기술이 필요하다.

<15> 하지만 스크린 프린팅을 이용한 에미터 제조방법에서 모든 탄소나노튜브 에미터가 같은 길이를 갖도록 하는 것은 원천적으로 불가능한 문제가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<16> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로써 본 발명의 목적은 탄소나노튜브를 산화성 가스 분위기에서 전계방출 시킴으로써 탄소나노튜브의 길이 분포를 균일하게 하여 대 면적에서 균일하게 전자를 방출하고 수명을 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브의 전계방출 향상 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<17> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로써, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 전계방출 향상 방법은 산화성 가스 분위기에서 탄소나노튜브를 전기적 균질화 처리하는 것을 특징으로 한다.

<18> 여기서, 상기 산화성 가스는 산화성이기만 하면 무엇이나 가능하며, 산소(O_2) 또는 오존(O_3)인 것이 바람직하다.

<19> 그리고, 상기 전기적 균질화 처리는 일정전압모드 또는 일정전류모드에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

<20> 상기 일정전압모드에서 수행되는 경우 일정 압력하에서 전기적 안정화 처리를 수행한 후, 산화성 가스를 주입하여 수행하되, 초기 방출전류밀도의 1/4까지 감소하는데 걸리는 시간까지 균질화 처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.

<21> 여기서, 상기 일정 압력은 10^{-7} torr 이하의 압력인 것이 바람직하다.

<22> 또한, 상기 일정전류모드에서 수행되는 경우 일정 기준 전류를 유지하면서 산화성 가스를 주입하여 수행하되, 전압이 설정된 기준 전압까지 상승할 때까지 균질화 처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.

<23> 여기서, 상기 일정 기준 전류는 전류밀도 8mA/cm^2에 해당하는 기준 전류 28uA를 유지하는 것이 바람직하다.

<24> 그리고, 상기 기준전압은 600V(전계 2V/um)인 것이 바람직하다.

<25> 또한, 상기 주입되는 산화성 가스는 $5X10^{-5}$ torr ~ 5 X 10^{-4} torr 범위로 주입되는 것이 바람직하다.

<26>

효 과

<27> 길이가 서로 다른 탄소나노튜브에 전계를 가하면 강한 전계가 걸리는 긴 탄소나노튜브만이 전자를 방출하게 되며, 이 때 전자를 방출하는 탄소나노튜브는 줄(Joule) 열에 의해 상당한 고온까지 가열될 수 있다.

<28> 여기서, 본 발명에 따른 산화성 가스 분위기에서 전계방출 시킴으로써 전자방출로 인해 가열된 탄소나노튜브는 산화성 가스에 공격을 받으며, 산화성 가스는 전계방출 중인 탄소나노튜브와 반응하여 팁 끝에서부터 태우거나 결함이 있는 약한 몸통부분에서 탄소나노튜브를 자름으로써 긴 탄소나노튜브의 길이만을 선택적으로 감소시켜

탄소나노튜브의 길이분포를 균일하게 하여 발광 균일도와 수명을 향상시킬 수 있는 탁월한 효과가 발생한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<29> 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 대해 도면을 참조하여 상세하게 설명하기로 한다.

<30> 도 1은 탄소나노튜브의 전자방출에 대한 모식도이다.

<31> 도 1을 참조하면, 탄소나노튜브가 전자방출을 하는 동안 줄(Joule) 열에 의해 상당히 높은 온도까지 가열되며 이는 공지된 사실이다.

<32> 주어진 전계에서 길이가 긴 탄소나노튜브 일수록 더 많은 전자를 방출하고 따라서 열도 많이 발생하여 산화성 가스와의 반응속도도 빨라지게 된다.

<33> 따라서, 산화성 가스 분위기에서의 전기적 균질화 처리는 길이가 긴 탄소나노튜브를 선택적으로 산화시킴으로써 단시간 내에 짧게 만들어 탄소나노튜브 사이의 길이 차이를 크게 감소시켜 전계방출에 참여하는 탄소나노튜브 에미터 수가 증가하게 된다.

<34> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 단계별로 수직 배열된 탄소나노튜브를 도시한 것이다.

<35> 보다 구체적으로, 도 2의 (a)는 스크린 인쇄법으로 형성 후 소성 시킨 탄소나노튜브 필름을 도시한 것이고, (b)는 접착성 테이프로 페이스트 내에서 돌출시킴으로써 수직 배열된 탄소나노튜브를 도시한 것이고, (c)는 고진공에서 강한 전계에 의해 수직 배열된 탄소나노튜브를 도시한 것이고, (d)는 본 발명에 따른 산화성 가스(산소 O_2)에 의한 전기적 균질화 처리 후 수직 배열된 탄소나노튜브를 도시한 것이다.

<36> 도 2를 참조하면, (a)처럼 스크린 인쇄 후 소성하였을 때 탄소나노튜브는 페이스트에 뒤덮여 그 모습을 전혀 드러내고 있지 않지만, 접착성 테이프로 페이스트의 표면층을 제거한 후에는 (b)처럼 많은 수의 에미터들이 밖으로 드러나 수직으로 서 있는 모습을 보이고 있다.

<37> 여러 개의 탄소나노튜브들이 표면에서 길게 드러나 서있지만 대부분의 탄소나노튜브들은 서로 엉켜 바닥 쪽에 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 겉으로 드러난 긴 탄소나노튜브들의 표면을 보면 불순물 입자들이 붙어 있어 지저분해 보인다. 붙어 있는 입자들은 고분자나 필러(filler)일 것으로 추측된다.

<38> 테이프로 처리한 탄소나노튜브 에미터에 고진공에서 강한 전계를 가해 장시간 전계방출을 시킨 후 (c)의 이미지를 얻었다. 탄소나노튜브에 강한 전계를 가하면 구부러지고 접혀 있던 탄소나노튜브들이 곧게 펴지는 현상을 보였으며, 탄소나노튜브들이 곧게 펴지면서 상대적인 길이분포가 더 커지고 있다. 고진공에서의 전계방출에 의해 탄소나노튜브가 가열됨에 따라 표면에 붙어있던 불순물들이 분해되어 탄소나노튜브의 표면이 깨끗해졌다.

<39> 탄소나노튜브 사이의 길이 차이가 크기 때문에 (c)의 시편은 불균일한 전계방출을 보인다. 따라서 길이가 긴 탄소나노튜브들의 길이를 줄이기 위해 산화성 분위기에서 전계방출을 시켜주었으며, 이를 (d)에 나타내었다.

<40> 여기서 볼 수 있는 바와 같이 긴 탄소나노튜브들이 사라지고 그 길이 분포가 비슷해졌음을 확인할 수 있다.

<41> 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 분위기에서 전기적 균질화 처리 전후 탄소나노튜브의 길이의 분포를 도시한 그래프이다.

<42> 보다 구체적으로, 도 3의 (a)는 접착성 테이프로 페이스트의 표면층을 제거한 후의 탄소나노튜브의 길이 분포이며, (b)는 고진공에서 강한 전계에 의해 전기적으로 처리된 탄소나노튜브의 길이 분포이며, (c)는 본 발명에 따른 산화성 분위기(산소O_2 이용)에서의 전기적 균질화 처리 후의 탄소나노튜브의 길이 분포이다.

<43> 도 3을 참조하면, (b)처럼 균질화 처리 전에는 평균 길이가 6.7 μm이었으나 (c)처럼 전기적 균질화 처리 이후에는 3.8 μm로 줄어들었으며, 표준편차도 3.47에서 2.48로 감소하였다.

<44> 이는 산화성 가스를 이용한 전기적 균질화 처리가 단시간에 탄소나노튜브 에미터의 길이를 짧게 만드는 효과가 큼을 보여준다. 이렇게 탄소나노튜브 사이의 길이 차이가 줄어들게 되면 인가된 전계 하에서 더 많은 탄소나노튜브가 전자방출에 참여하게 됨으로써 전계방출 균일도도 향상되고, 탄소나노튜브 하나당 방출하는 전류의 양도 감소하여 에미터의 수명이 크게 향상될 것이다.

<45> 산화성 가스 분위기에서의 전기적 균질화 처리는 길이가 긴 탄소나노튜브 에미터에서 전자방출이 집중적으로 일어나 줄(Joule) 열에 의해 산화성 가스와의 반응성이 커져 그들의 길이를 빠른 시간 안에 줄여 전체적으로

에미터의 길이 차이를 감소시킴으로써 휘도 균일도 및 수명특성을 향상시킨다.

<46> 한편, 탄소나노튜브를 좀 더 빠른 시간에 균질화 시키기 위해 산소보다 반응성이 좋은 오존을 사용하여 실험한 결과는 하기와 같다.

<47> 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 가스인 산소와 오존의 전기적 균질화 처리 속도를 일정전압 모드에서 비교한 그래프이다.

<48> 측정은 주파수(frequency) 100 Hz, duty 1/1000, 기판 간격 500 ㎛에서 일정 전압 모드로 실행되었다. 10^{-7} torr 이하의 압력에서 전기적 안정화 처리를 시행한 후 산소와 오존을 5×10^{-5} torr까지 주입하였다.

<49> 여기서, 상기 압력과 주입되는 산화성 가스(산소 또는 오존)의 양은 환경이나 조건에 따라 선택적으로 조절 가능하다.

<50> 본 실험에서는 전기적 균질화 처리 시간을 초기의 방출전류밀도가 1/4까지 감소하는데 걸리는 시간으로 하였다. 이에 따라 [도 4]에서 볼 수 있듯이 산소를 이용한 전기적 균질화 처리에는 약 7분이 걸렸던 시편이 오존 분위기에서는 2분 만에 방출전류밀도가 초기값의 1/4로 감소하였다.

<51> 이를 통해 오존이 산소에 비해 약 3배 정도 빠른 처리 효과를 나타냄을 알 수 있다.

<52> 일반적으로 오존을 발생시키는 방법은 UV-C 파장을 갖는 UV램프를 사용하여 오존을 발생시키는 방법과 산소를 코로나 방전시켜 오존을 생성하는 방법이 있다. 본 발명의 경우 더욱 강한 오존을 발생시키는 코로나 방전을 이용한 오존발생기로 오존을 발생시킨 후 leak valve를 통해 챔버에 주입하였으며 진공게이지를 통해 진공도를 확인하였다.

<53> 오존 균질화 처리의 가스분위기는 오존을 5 X 10^{-4} torr가 될 때까지 주입하였으며, 참고로 산화성 가스는 ~10^{-7} torr에서 전자방출 중인 탄소나노튜브를 급격하게 손상시킨다.

<54> 오존은 산소의 동위체로서 3개의 산소 원자 중에 제 3원자의 결합이 약해 쉽게 분리되어 발생기 산소(nascent oxygen)가 되는 성질이 있다.

<55> 상기 발생기 산소는 화학결합이 매우 불안정하여 다른 물질을 쉽게 산화시키는 성질이 있으며, 산화분해 작용이 염소보다 6배 강한 효능을 가지고 있다. 화학적으로 불안정한 오존은 전계방출 후 빠른 속도로 움직이는 전자에 의해 쉽게 분해되고 여기서 생성된 발생기 산소가 탄소나노튜브를 적극적으로 공격함으로써 산소보다 빠른 전기적 균질화 처리 효과를 나타내는 것으로 추측된다.

<56> 그러나 오존의 경우도 산소와 마찬가지로 전기적 균질화 처리 후 전류 회복 현상을 보였다.

<57> 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 가스인 오존의 전기적 균질화 처리 속도를 일정전류모드에서 측정한 그래프이다.

<58> 전계방출 특성은 주파수(frequency) 500 Hz, duty 1/60, 기판 간격 300 ㎛에서 측정되었으며, 오존 처리의 반복에 따라 균질화 처리 시간을 단축하기 위해 단위 면적당 8mA의 방출전류(8mA/cm^2)를 유지하면서 수행하였다. 전류밀도 8 mA/cm^2에 해당하는 기준 전류 28 ㎂를 방출하기 위한 전압의 거동을 살펴보았다.

<59> 고진공에서 기준 전류 28 ㎂를 장시간 유지하면서 전압이 안정화된 후 오존을 5x10^{-4} torr까지 주입하였으며, 이 때 전압이 급격히 상승하였다. 일정 전압 모드보다 일정 전류 모드에서 방출전류가 더 크기 때문에 일정 전류 모드에서 오존에 의한 탄소나노튜브의 산화속도가 더 빨라져 균질화 처리 시간이 짧아졌다.

<60> 여기서, 일정전류모드란 일정한 전류를 유지하면서 시간에 따른 전압변화를 확인하는 것이며 탄소나노튜브가 손상 받음으로써 길이가 짧아지게 되고 결국 방출 전류가 감소되며, 일정전류모드이므로 전류를 일정하게 하기 위해 프로그램이 자동으로 전압을 상승시켜 동일 전류를 유지하게된다.

<61> 오존 균질화 처리는 탄소나노튜브 에미터에 과도한 전류를 발생시키기 위해 28uA(단위 면적당 8mA)의 일정전류모드에서 전압이 600 V(전계 2 V/㎛) 상승하였을 때 오존 주입을 중단하였다.

<62> 여기서, 상기 기준 전류, 주입되는 오존의 양 및 전기적 균질화 시간의 기준이 되는 전압은 실험 또는 조건에 따라 임의적으로 선택될 수 있다.

<63> 오존 주입을 중단함과 동시에 전압이 떨어져 회복되는 모습을 보였다. 탄소나노튜브의 전계방출 특성을 떨어뜨리는 것으로 알려진 산소가 오존 주입 중단 후 고진공에서 탄소나노튜브 표면으로부터 탈착되면서 전자방출 특성이 향상되기 때문에 일정 전류를 내기 위한 전압이 떨어지는 것으로 추측된다. 오존 균질화 처리 시간은 약 20 분, 산소의 탈착은 2시간 소요되었다.

<64> 도 6a는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 오존 처리에 따른 전계방출 I-V 특성을 측정한 그래프이며, 도 6b는 도 6a의 I-V 그래프로부터 얻은 F-N 곡선을 도시한 것이다.

<65> 도 6a를 참조하여 설명하면 접착성 테이프로 처리한 시편에 대해 먼저 첫 번째 I-V 특성을 측정하였다. 이 시편에 대해 탄소나노튜브들이 충분히 직립하고 안정된 구동을 하도록 고진공에서의 전기적 안정화 처리를 단계적으로 실행한 후 고진공에서 다시 I-V 특성을 측정하였다.

<66> 다시 동일 시편에 대해 일정 전류 모드에서 전류를 28 μA로 고정시킨 후 5×10^{-4} torr까지 오존을 주입하고 전압이 600 V 만큼 상승할 때까지 오존 균질화 처리를 수행하였다. 오존 주입을 중단하고 고진공에서 충분히 전압이 회복되도록 한 뒤 마지막 I-V 특성을 측정하였다.

<67> 접착성 테이프 처리 후 시편의 문턱전계가 6.5 V/μm이었던 것에 비해 전기적 균질화 처리 후엔 8 V/μm 로 크게 증가하였다. 전계방출에 의한 Joule 가열로 탄소나노튜브의 취약한 부분이 끊어져 나가며 길이가 긴 탄소나노튜브들이 일부 제거되고 전자방출을 돕던 탄소나노튜브 표면의 흡착물질들이 제거되면서 문턱전계가 증가되는 것으로 생각된다. 문턱전계는 오존 처리 후 약 10 V/μm 까지 증가하여 전체적인 구동전압이 크게 증가하는 모습을 보이고 있다.

<68> 또한, 도 6b의 F-N 곡선을 통해 알 수 있듯이, 각 그래프의 전계보강인자(β)를 계산해보면 접착성 테이프 처리 후와 전기적 균질화 처리 후 전계보강인자가 1037과 1014로 나와 약간 감소한데 반해 오존 균질화 처리 후엔 802로 크게 떨어졌다. 오존 처리에 의해 탄소나노튜브의 길이가 크게 감소했음을 간접적으로 알 수 있다.

<69> 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 오존 균질화 처리를 수행하기 전과 후에 전력을 변화시켜 가며 발광 이미지를 관찰한 것을 도시한 것이고, 도 8은

<70> 도 7의 0.3W 처리 전 후의 확대 발광 이미지이다.

<71> 이때의 측정은 frequency 500 Hz, duty 1/60, gap 300 μm의 사각 펄스파를 사용하였다. 도 7에는 각 전력에서의 전압 및 전류, 발광 균일도 a-du를 계산하여 Table.에 나타내었다.

<72> 도 7을 통해 오존 균질화 처리 전에 비해 균질화 처리 후 같은 전력에서 전압은 상승하고 전류는 줄어들었으며, 오존 균질화 처리 후의 a-du는 균질화 처리 전에 비해 모두 상승하여 작게는 2.7%에서 많게는 6.8% 증가함을 알 수 있다.

<73> 오존 균질화 처리에 의한 발광 균일도 향상을 구체적으로 비교하기 위해 도 7의 (d)와 (h)의 0.3 W 이미지를 도 8에 확대하여 나타내었다.

<74> 도 8을 참조하면, 오존 처리 전에도 대부분의 도트(dot)들이 발광을 하고 있지만, 직사각형으로 표시한 도트(dot)들을 서로 비교해 보면 오존 처리에 의해 약했던 도트(dot)들의 발광이 강해지고, 강했던 도트(dot)들의 발광이 약해져 도트(dot) 사이의 밝기 차이가 감소하였다. 이는 오존 처리로 도트(dot) 사이의 탄소나노튜브 길이 차이가 줄어들면서 발광 균일도가 향상된 것으로 판단된다.

<75> 도 9는 도 7의 a-du를 그래프로 도시한 것이다.

<76> 여기서, 상기 a-du(average-dot uniformity)는 챔버에 장착된 CCD를 이용하여 도트(dot) 패턴된 탄소나노튜브 에미터 시편의 전계방출 발광 이미지를 촬영한 후 각각의 도트(dot)에 256 그레이 스케일(gray scale)의 휘도를 할당하여 도트(dot) 간의 휘도 균일도를 계산하여 산출된 값을 의미한다.

<77> 상기 a-du는 하기와 같은 식에 의해 정의된다.

<78> $a\text{-}du = \{1-(\sigma/m)\}\times 100\ (\%)$

<79> 여기서, m과 σ는 여러 dot이 보이는 휘도의 평균값과 표준편차를 나타내며, 대개의 경우 10x10, 즉 100 개 이상의 도트(dot)에 대해 측정된다.도 9를 참조하면, 오존 처리에 따라 a-du가 전체 전력에서 평균적으로 약 3.9% 높아졌음을 알 수 있다.

<80> 이를 실제 디스플레이 소자의 픽셀(pixel) 개념을 도입하여, 하나의 픽셀(pixel)에 20개의 도트(dot)가 들어있다고 가정하고 아래 <수학식 1>을 사용하여 a-pu를 계산하였다.

<81> 여기서, 상기 a-pu(average-pixel uniformity)는 픽셀 간의 균일도를 계산하여 산출된 값을 의미하고, 하기의 <수학식 1>에 의해 계산될 수 있다.

수학식 1

$$a-pu = 100 - \frac{[100-(a-du)]}{\sqrt{n}}$$

<82>

<83> 오존 처리에 따라 a-pu가 저전력에서는 약 1.5%, 고전력에서는 약 0.5%, 평균적으로는 약 0.9% 증가하였다. 디스플레이 소자의 상업화를 위해 요구되는 발광 균일도 조건인 95%를 기준으로 오존 처리 전에는 0.3 W 이상의 전력에서 이 기준을 만족하고 있으나 오존 처리를 하면 약 0.2 W에서 이 기준을 만족시키고 있다.

<84> 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전기적 균질화 처리만 한 시편과 오존 균질화 처리한 시편의 수명을 비교한 그래프이다.

<85> 전기적 균질화 처리만 한 시편과 오존 균질화 처리한 시편의 수명을 비교한 그래프이다. 여기서 수명은 방출 전류가 초기값의 1/2까지 감소하는데 걸리는 시간으로 정의하였으며, 실험에는 진공도 ~10^{-8} torr, frequency 500 Hz, duty 1/60, gap 300 μm의 사각 펄스파를 사용하였다. .(시편의 수명은 초기 기준 전류 7 μA(전류밀도 2 mA/cm^2)가 나오는 전압으로 고정한 후 일정 전압 모드에서 전류가 초기 전류의 1/2인 3.5 μA(전류밀도 1 mA/cm^2)로 떨어질 때까지의 시간을 측정한 것이다.)

<86> 오존 균질화 처리 전에는 45 시간이던 수명이 오존 균질화 처리 후에는 180 시간으로 약 4배 정도 증가한 것을 확인하였다. 이는 오존 균질화 처리가 긴 탄소나노튜브를 제거하여 실제 작동하는 탄소나노튜브의 개수를 증가시킴으로써 개개의 탄소나노튜브가 부담하는 전류량을 줄여 같은 조건에서도 더 오래 견디는 것으로 추측된다. 여기서 측정한 디스플레이 소자의 수명은 단시간에 실험할 수 있도록 실제의 구동조건보다 훨씬 가혹한 조건에서 측정된 것이다.

<87> 이상에서 설명한 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 보호범위는 상기 실시예에 한정되는 것이 아니며, 해당 기술분야의 통상의 지식을 갖는 자라면 본 발명의 사상 및 기술영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

<88>

도면의 간단한 설명

<89> 도 1은 탄소나노튜브의 전자방출에 대한 모식도이다.

<90> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 단계별로 수직 배열된 탄소나노튜브를 도시한 것이다.

<91> 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 분위기에서 전기적 균질화 처리 전후 탄소나노튜브의 길이의 분포를 도시한 그래프이다.

<92> 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 가스인 산소와 오존의 전기적 균질화 처리 속도를 일정전압 모드에서 비교한 그래프이다.

<93> 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 산화성 가스인 오존의 전기적 균질화 처리 속도를 일정전류모드에서 측정한 그래프이다.

<94> 도 6a는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 오존 처리에 따른 전계방출 I-V 특성을 측정한 그래프이며, 도 6b는 도 6a의 I-V 그래프로부터 얻은 F-N 곡선을 도시한 것이다.

<95> 도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 오존 균질화 처리를 수행하기 전과 후에 전력을 변화시켜 가며 발광 이미지를 관찰한 것을 도시한 것이고, 도 8은

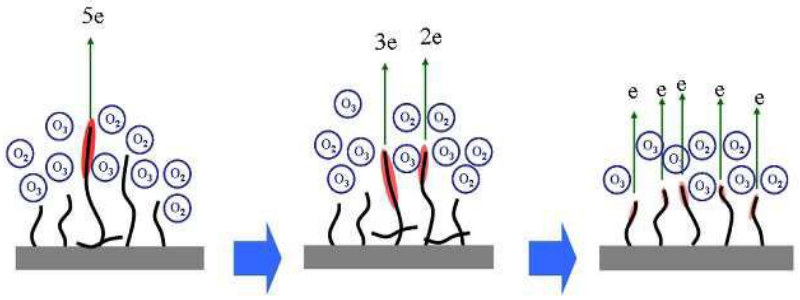
<96> 도 7의 0.3W 처리 전 후의 확대 발광 이미지이다.

<97> 도 9는 도 7의 a-du를 그래프로 도시한 것이다.

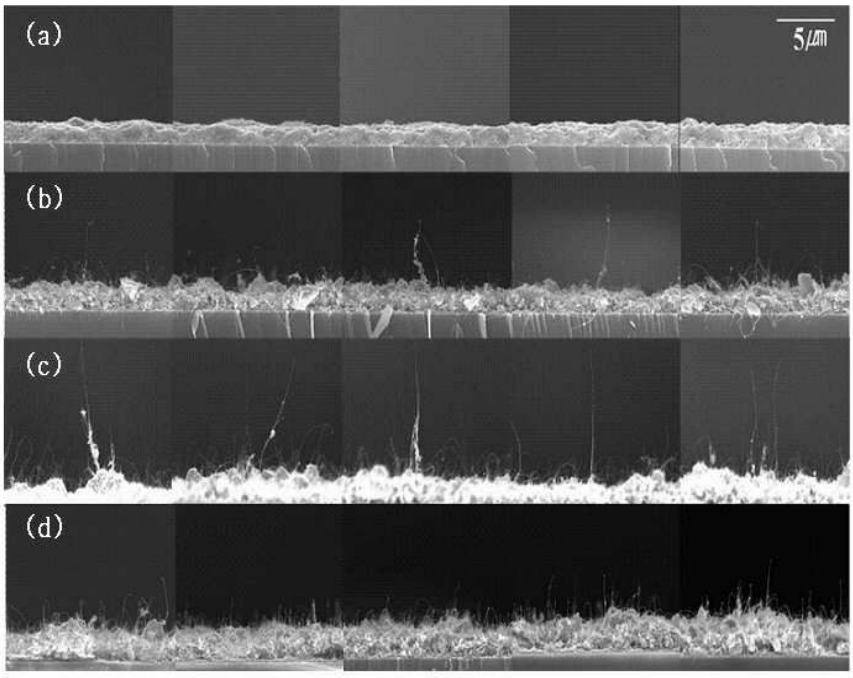
<98> 도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전기적 균질화 처리만 한 시편과 오존 균질화 처리한 시편의 수명을 비교한 그래프이다.

도면

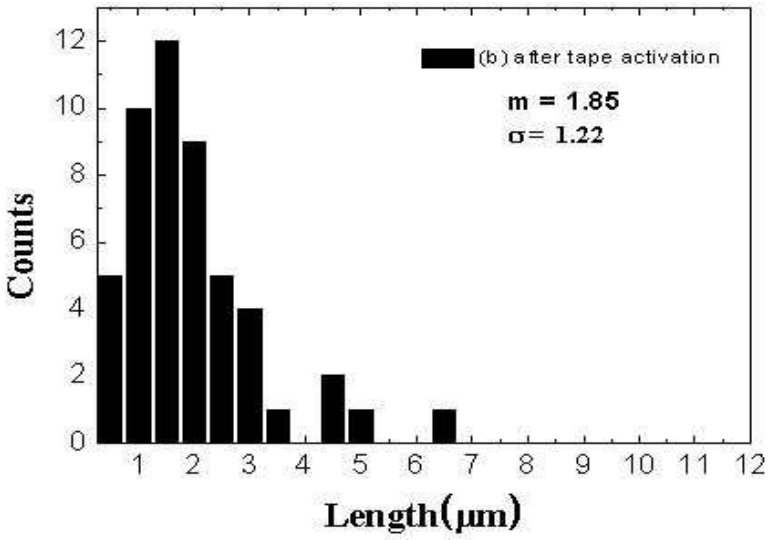
도면1



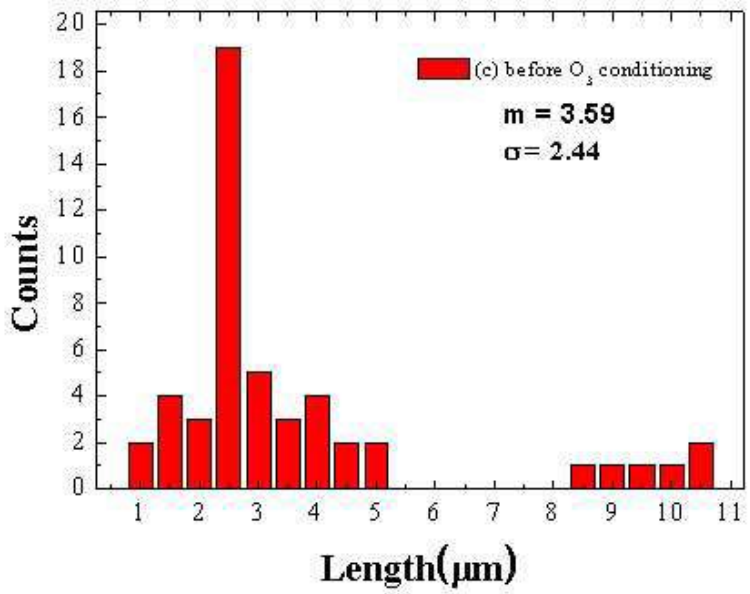
도면2



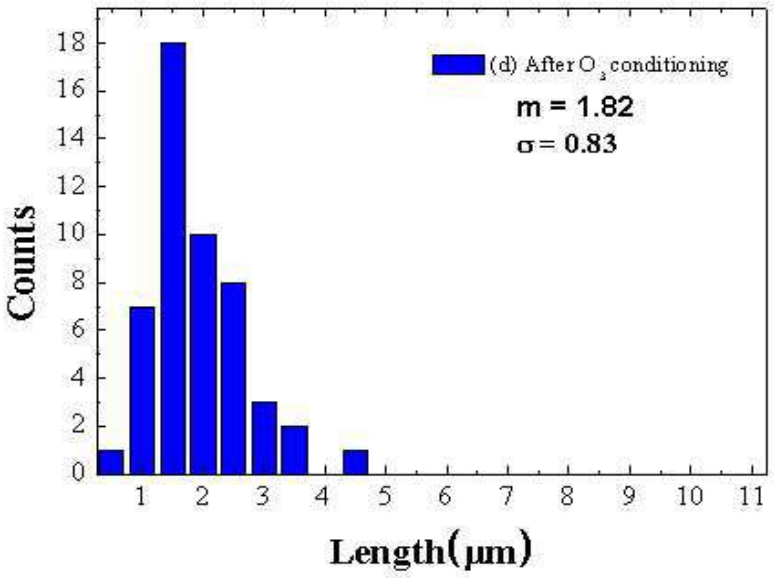
도면3a


(b) after tape activation
m = 1.85
σ= 1.22
Counts
Length(μm)
0
2
4
6
8
10
12
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

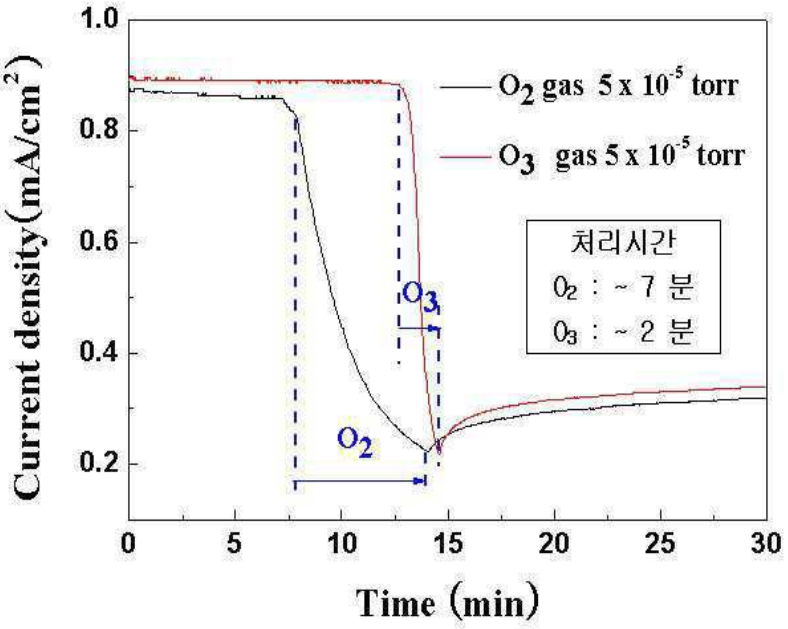
도면3b


(c) before O3 conditioning
m = 3.59
σ= 2.44
Counts
Length(μm)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

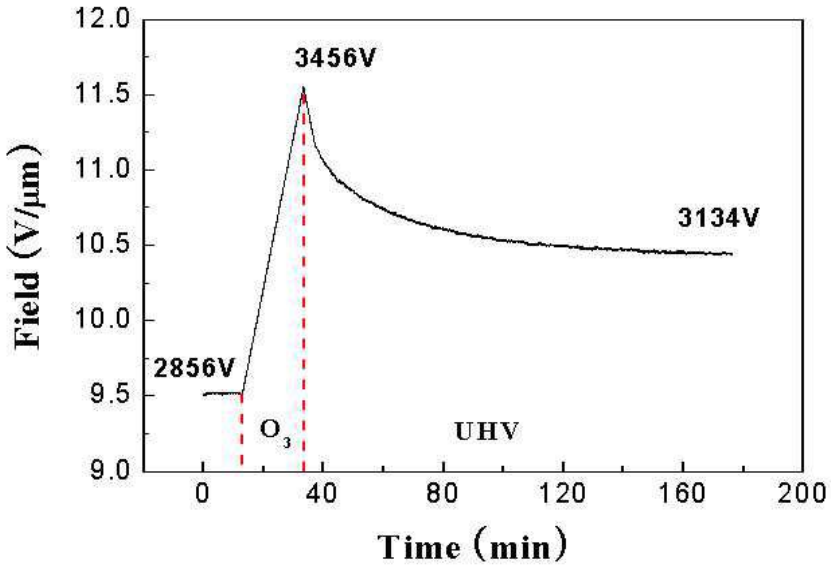
도면3c


(d) After O3 conditioning
m = 1.82
σ = 0.83
Counts
Length(μm)

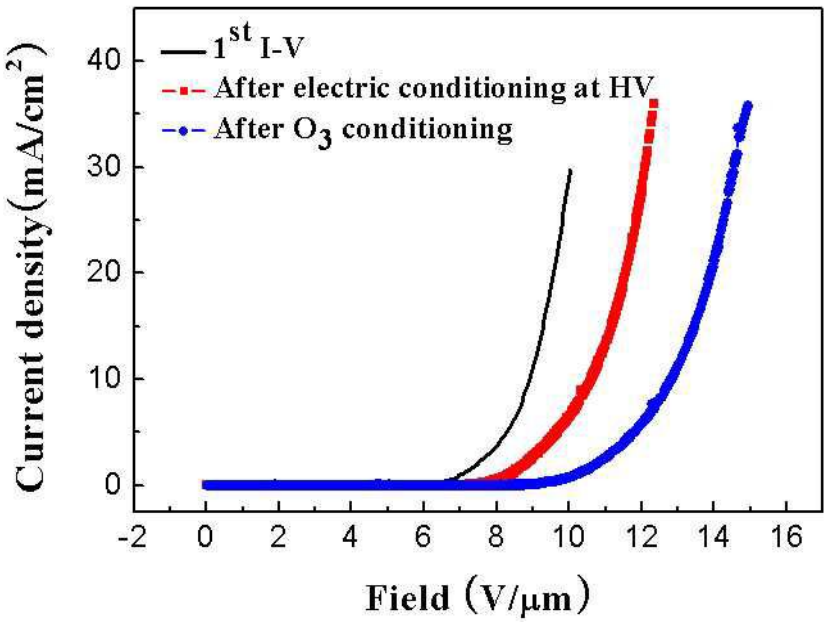
도면4


O2 gas 5 x 10-5 torr
O3 gas 5 x 10-5 torr
처리시간
O2 : ~ 7 분
O3 : ~ 2 분
O3
O2
Current density(mA/cm2)
Time (min)

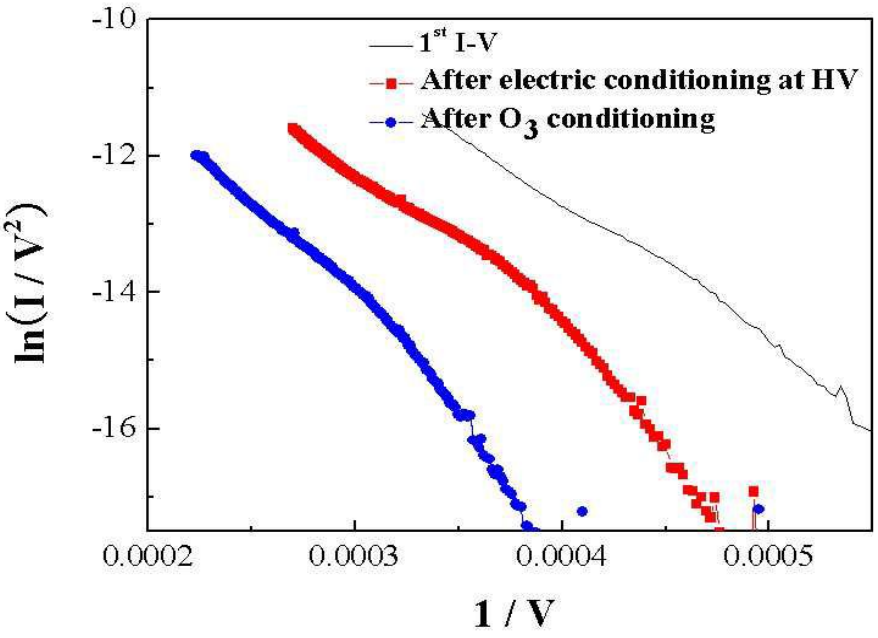
도면5


12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
Field (V/μm)
3456V
3134V
2856V
O3
UHV
0
40
80
120
160
200
Time (min)

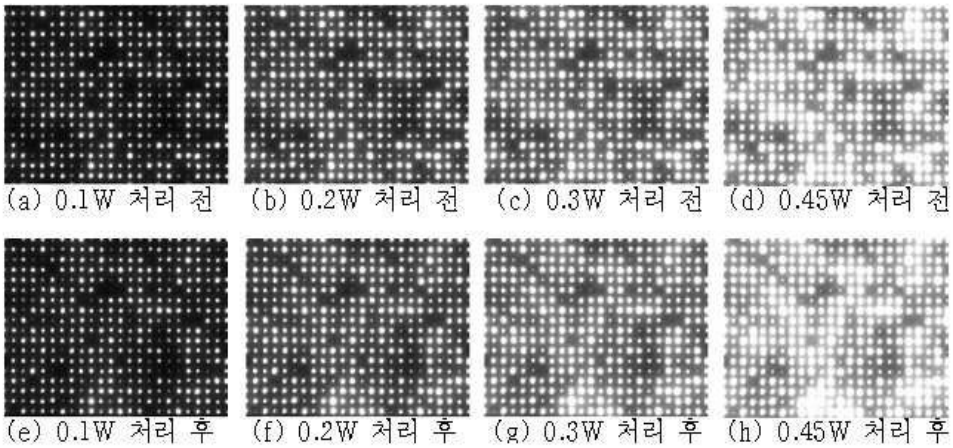
도면6a


1st I-V
After electric conditioning at HV
After O3 conditioning
Current density(mA/cm2)
40
30
20
10
0
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Field (V/μm)

도면6b

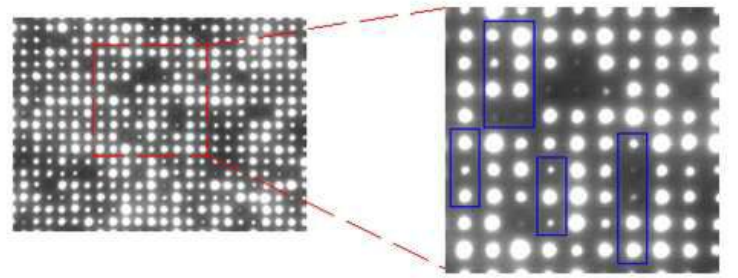


도면7

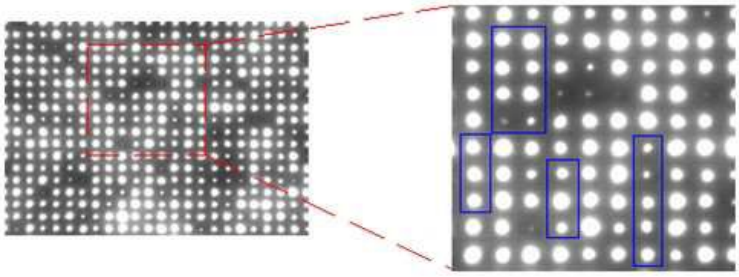


Power		0.1 W	0.2 W	0.3 W	0.45 W
Before O_3 conditioning	Voltage	3150 V	3400 V	3540 V	3690 V
	Current	32.5 A	59.0 A	83.8 A	122 A
	a-du	61.7 %	73.3 %	81.1 %	82.9 %
After O_3 conditioning	Voltage	3670 V	4010 V	4200 V	4370 V
	Current	27.4 A	49.9 A	72.2 A	102 A
	a-du	68.5 %	77.5 %	83.8 %	85.7 %

도면8

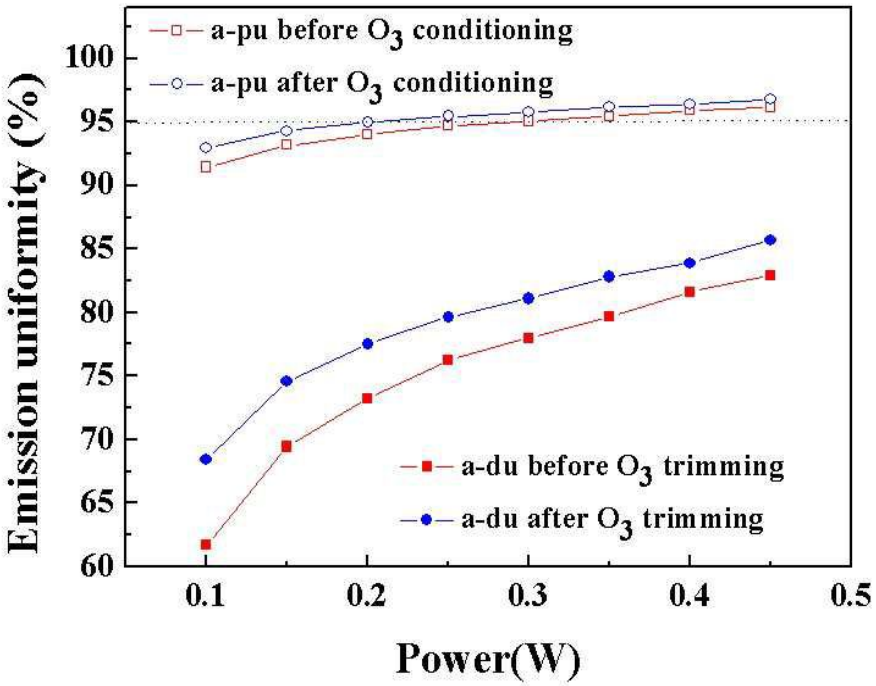


(a) 0.3W 처리 전

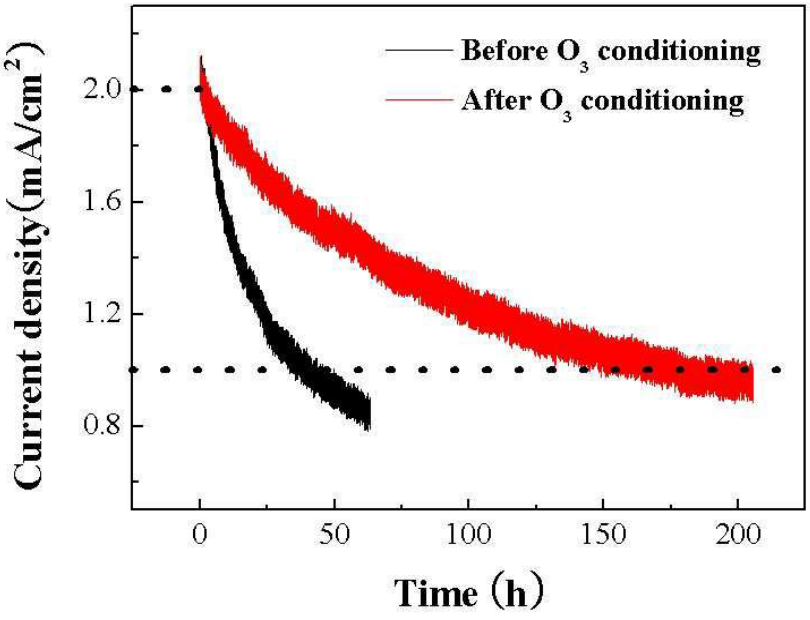


(b) 0.3W 처리 후

도면9



도면10


Before O_3 conditioning
After O_3 conditioning
Current density(mA/cm^2)
2.0
1.6
1.2
0.8
0
50
100
150
200
Time (h)