

논문 21-5-2

기능화에 의한 단일벽 탄소나노튜브 정제 및 페이퍼 제조와 전계방출 특성 연구

Preparation of Bucky Paper using Single-walled Carbon Nanotubes Purified through Surface Functionalization and Investigation of Their Field Emission Characteristics

곽정춘¹, 이승환¹, 이한성¹, 이내성^{1,a}

(Jeung-Choon Goak¹, Seung-Hwan Lee¹, Han-Sung Lee¹, and Nae-Sung Lee^{1,a})

Abstract

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were currently produced together with some contaminants such as a metallic catalyst, amorphous carbon, and graphitic nanoparticles, which should be sometimes purified for their applications. This study aimed to develop efficient, scalable purification processes but less harmful to SWCNTs. We designed three-step purification processes: acidic treatment, surface functionalization and soxhlet extraction, and heat treatment. During the soxhlet extraction using tetrahydrofuran, specifically, carbon impurities could be easily expelled through a glass thimble filter without any significant loss of CNTs. Finally, SWCNTs were left as a bulky paper on the filter through membrane filtration. Vertically aligned SWCNTs on one side of bulky paper were well developed in a separation from the filter paper, which were formed by being sucked through the filter pores during the pressurized filtration. The bucky paper showed a very high peak current density of field emission up to 200 mA/cm² and uniform field emission images on phosphor, which seems very promising to be applied to vacuum microelectronics such as microwave power amplifiers and x-ray sources.

Key Words : Single-walled carbon nanotube, Arc discharge, Purification, Bucky paper, Field emission

1. 서론

전자방출용 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT) 에미터를 제작하는 방법은 직접성장법과 CNT 페이스트를 스크린 프린팅하는 방법 등 크게 두 가지로 나뉠 수 있다[1-5]. 직접성장법의 경우 CNT 에미터의 전자방출에 유리한, 수직 정렬된 CNT를 성장시킬 수 있는 반면 그들의 밀도조절이 어려워 전계가 서로 상쇄되는 효과가 발생하기 때

문에 밀도조절을 해주지 않으면 우수한 전자방출 특성을 기대하기 어렵다[6]. 스크린 프린팅법은 소자의 대면적화와 비용 측면에서 직접성장법보다는 우위를 차지하고 있으나 페이스트 내에서의 CNT 분산문제와 소성과정에서 페이스트의 유기물이 완전히 제거되지 않고 잔류할 수 있는 문제점이 있다. 이 잔류 유기물은 CNT로부터 전자가 방출되는 도중에 분해되어 소자의 진공도를 나쁘게 하거나 아킹을 일으켜 에미터에 손상을 주고 수명을 단축시킬 수 있다.

현재 single-walled CNT(SWCNT)는 아크방전법(arc discharge)[7], 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[8], 레이저 증발법(laser ablation)[9] 등의 기술로 대량 합성되고 있다. 그러나 합성된 상태

1. 세종대학교 나노공학과
(서울시 광진구 군자동 98)

a. Corresponding Author : nslee@sejong.ac.kr

접수일자 : 2007. 10. 26

1차 심사 : 2008. 3. 25

심사완료 : 2008. 4. 8

의 SWCNT(as-produced SWCNT, AP-SWCNT)에는 CNT 이외에도 비정질 탄소, 풀러렌(fullerene), 흑연, 금속 촉매 등의 불순물들이 다량 혼합되어 있다. 이러한 불순물들은 CNT를 정밀 분석하는데 방해가 될 뿐만 아니라 CNT를 응용하는 여러 분야에서 성능을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 따라서 고 순도의 SWCNT를 얻기 위해 여러 불순물들의 특징과 함유량을 고려하여 일반적으로 열정제와 산정제를 병행하고 있다. 예를 들면, AP-SWCNT에 포함된 다량의 비정질 탄소는 질산에 의한 환류나 공기에 의한 산화로 제거될 수 있다[10-12]. 질산은 강한 산화제로서 AP-SWCNT 내에 존재하는 금속이나 비정질 탄소를 제거하는데 많이 사용되어 왔다. 질산은 정제 중에 SWCNT 팁 부분이나 벽면의 결함 부분을 에칭시켜 개환하거나 그 부분에 카르복실기(-COOH)를 도입하는 것으로 보고되고 있다[10,11,13]. 다른 형태의 탄소 불순물인 다층 구조의 흑연 입자들은 SWCNT보다 열이나 화학적으로 안정하기 때문에 이 단계에서 제거되기 어렵다[14].

이러한 정제과정으로 순도가 높아진 SWCNT를 다양한 분산 방법, 즉 초음파를 이용한 기계적 분산, 산처리, 산처리에 의한 분산, 계면활성제를 이용한 분산, 유기물질이나 폴리머의 기능화에 의한 분산 등의 방법으로 수계 또는 유기계의 용매에 분산시켜 멤브레인 필터를 이용하여 CNT가 무질서하게 배열된 망상조직의 bucky 페이퍼[15] 필름을 쉽게 제조할 수 있다. 최근 이 bucky 페이퍼 필름을 전계방출 소자, 리튬이온전지의 전극이나 수소저장장치, 인공근육, 가스센서 등에 응용하고자 하는 많은 연구가 이루어지고 있다[16-21].

본 연구에서는 기존의 공정에서 정제와 분산을 각각 독립적으로 적용하던 것을 일련의 공정으로 통합하여 정제와 분산을 동시에 진행하는 방법을 연구하였다. 즉 질산처리, 표면 기능화 및 추출, 열처리의 세 단계 정제과정으로 이루어진 단순한 공정을 개발함으로써 SWCNT를 높은 수율로 대량 정제할 수 있을 것으로 기대된다. 앞에서 언급한 바와 같이 많은 정제 연구에서 높은 농도의 질산 처리과정을 선택하고 있지만 강한 산에서의 긴 반응으로 SWCNT가 심한 손상을 입는 경우가 많았다. 본 연구에서는 농도가 낮은 질산을 사용하여 손상을 최소화하였으며, 기상 정제과정을 생략하였다. 기상정제는 간단하고 정제 효율성도 좋지만 여기서는 이에 준하는 과정인 추출과정으로 기상정제를 대체하였다. 본 정제 과정의 또 다른 특징은

추출과정을 통해 얻은 SWCNT가 필요에 따라 바로 분산이 가능하도록 기능화되어 있다는 것이다.

이러한 과정을 통해 얻어진 고 순도의 CNT는 유기 용매에서의 분산력이 우수하여 필터 위에서 bucky 페이퍼로 쉽게 제조될 수 있었다. 형성된 필름을 낮은 온도에서 소성함으로써 함유된 유기물을 쉽게 제거할 수 있었고, 추가 공정 없이도 페이퍼의 한쪽 면에 SWCNT가 적당한 밀도로 수직 정렬되어 있어 본 연구를 통해 전자방출 소자로 응용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 정제 및 bucky 페이퍼 제조

본 연구에서 사용된 AP-SWCNT(ILJIN, ASA-100F)는 아크 방전법으로 합성된 것으로 그림 1에서와 같이 CNT 뿐만 아니라 비정질 탄소 입자, 촉매 금속, 다층 구조를 갖는 소량의 흑연입자 등의 불순물들을 많이 포함하고 있다.

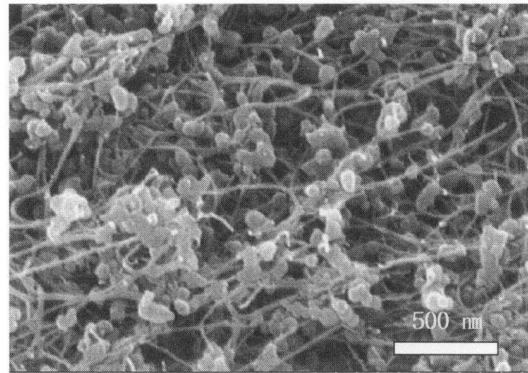


그림 1. 아크 방전법으로 합성된 AP-SWCNT의 SEM 사진.

Fig. 1. SEM image of SWCNT as-produced by arc discharge.

불순물 정제 과정은 크게 질산처리, 기능화 및 추출, 열처리의 세 단계로 나눌 수 있다. 그림 2에 개략적인 과정을 나타내었다. 첫 번째 단계에서 3 M의 질산 200 ml와 AP-SWCNT 500 mg을 혼합하고, 100~110 °C로 유지하며 6시간 동안 환류시켰다. 반응 용액은 3시간 이후부터는 옅은 노란색으로, 반응이 끝난 후에는 짙은 붉은 색으로 바뀌었다. 반응이 끝난 용액을 0.45 μm의 기공을 가지고

있는 polyvinylidene fluoride(PVDF) 재질의 멤브레인 필터에 부어 반응물을 진공 여과하여 걸러내고 과량의 초순수로 세척하였다. 세척된 시료는 250 ml의 초순수에서 교반시키며 분산한 후 수용성 탄소 불순물을 15,000 rpm으로 1시간 동안 원심분리하여 상층 용액을 제거하였다. 시료는 100 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

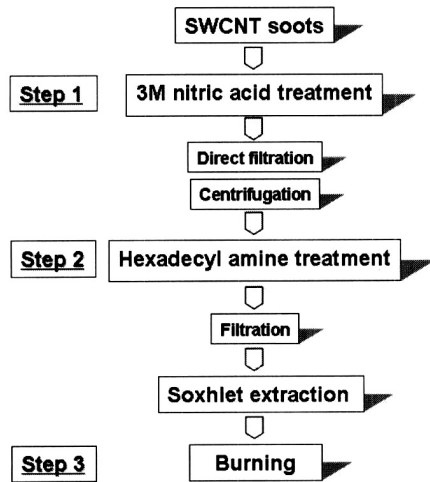


그림 2. AP-SWCNT에 대한 3단계 정제 과정.
Fig. 2. Three-step purification processes of AP-SWCNTs.

두 번째 과정은 Haddon 등이 제시한 방법을 이용하여 SWCNT를 기능화하였다[22]. 질산 처리된 시료 250 mg과 과량의 hexadecylamine(HDA) 1.25 g을 혼합하여 90 °C에서 24시간 동안 고상반응을 시켰다. HDA와의 반응이 종료된 시료를 에탄올과 tetrahydrofuran(THF) 1:1 혼합용매에서 30분 동안의 초음파 분산과 멤브레인 여과를 여러 번 반복함으로써 미 반응된 HDA를 제거하였다. 건조된 시료를 thimble filter(Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)에 넣고 속스렛 추출장치(soxhlet extraction)에 장착한 후 THF로 48시간 동안 환류시키며 시료를 세척하였다. 세척된 시료를 다시 THF 용매 100 ml에 넣고 초음파로 충분히 분산시킨 후 PVDF 멤브레인 필터를 이용하여 그림 3과 같은 bucky 페이퍼를 형성하였다. 세 번째 과정은 형성된 bucky 페이퍼를 350 °C에서 30분 동안 100 sccm의 공기를 흘려주면서 열처리하여 함유된 유기물을 완전히 제거하였다.

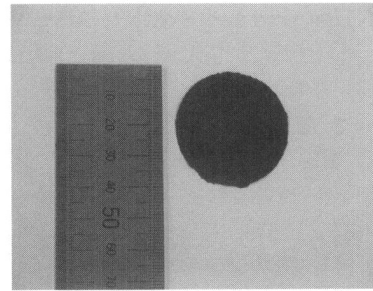


그림 3. PVDF 멤브레인 필터를 이용한 여과 공정에 의해 형성된 SWCNT bucky 페이퍼.
Fig. 3. SWCNT bucky paper produced by filtration through PVDF membrane filter.

주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4700, Hitachi, Japan)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, H-9000NA, Hitachi, Japan), Raman 분광기(Raman spectroscopy, Renishaw System 3000, Renishaw PLC, UK), 열중량 분석기(thermogravimetry analyser, Sinco STA-1500, Korea)등을 이용하여 정제된 SWCNT와 bucky 페이퍼의 형상, 미세구조 및 결정성 등을 분석하였다.

2.2 SWCNT bucky 페이퍼의 전계방출 특성

2극관 구조로 전계방출 특성을 측정하였으며 anode 전극으로는 형광체가 도포된 ITO 유리를 사용하였고, anode와 cathode 사이의 간격은 800 μm로 유지하였다. 그리고 전계가 모서리에 집중되는 것을 방지하기 위해 소성된 Al₂O₃ 가리개(open window : 0.7×0.7 cm²)를 사용하였다. Cathode를 그라운드에 연결하고, 컴퓨터를 이용하여 anode에 전압을 인가하며 방출 전류를 측정하였다.

전압은 직류 또는 사각 펄스파형으로 인가하였으며, 직류의 경우 고전압 직류 전원 공급장치(HCN 1400M, F.u.G. Elektronik GmbH, Germany), 사각 펄스파형의 경우 function generator(HP 8161A)와 고전압 증폭기(P0575B.H.EX, TREK INC., New York)를 사용하였다. 전류계는 HP 34401A와 Keithley 2410을 사용하였다. 전계방출 시의 발광 사진을 디지털 카메라(COOLPIX 5700, Nikon, Japan)로 촬영하였으며, 촬영 시 빛의 퍼짐을 방지하기 위해 카메라의 렌즈부분에 필터(77S W-CPL, Kenko Co., Japan)를 장착한 후 1/500 sec의 셔터속도로 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AP-SWCNT의 정제

본 연구에서 사용한 AP-SWCNT에는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 수십~수백 나노미터 크기의 입자들이 포함되어 있는데, 이 입자들은 비정질 탄소로서 내부에 촉매 금속을 포함하고 있다. Hu 등[12]은 질산의 농도와 처리시간에 따른 SWCNT의 손상 정도를 체계적으로 연구하였다. 이 연구에서 질산 처리는 촉매 금속을 제거하고, 비정질 탄소를 에칭하며, 큰 입자를 쪼개고, 다발로 구성된 단일벽 CNT 사이에 들어가는 순기능을 가지고 있어 첫 번째 정제과정으로 적합하다고 하였다. 또한 질산 처리는 강한 산화 작용으로 CNT 표면에 카르복실기와 같은 유기그룹을 도입함으로써 CNT를 화학적으로 개질할 수 있다[10,11,13,22].

그림 4는 질산처리 및 HDA로 기능화한 SWCNT의 SEM 사진이다. 3 M 농도의 질산으로 6시간 처리한 (a)의 경우 탄소 불순물 입자들이 질산에 의해 에칭되어 그 모양이 변형되고 깨어져 응집된 형태를 보이지만 여전히 상당량의 불순물로 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 HDA 기능화 및 열처리 후인 (b)에서는 대부분의 불순물들이 제거되었다.

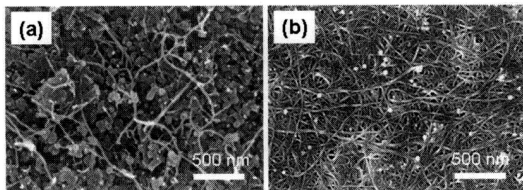


그림 4. (a) 3 M 농도의 질산으로 6시간 처리한 SWCNT와 (b) HDA로 기능화한 후 열처리한 SWCNT의 SEM 이미지.

Fig. 4. SEM images of (a) SWCNTs treated by nitric acid for 6 h and (b) HDA-functionalized and heat-treated SWCNTs.

이런 결과를 바탕으로 각 단계별 변화를 다음과 같이 설명할 수 있다. 일부 노출된 촉매금속이 질산처리 과정에서 제거되며, 산화에 대한 안정성이 떨어지는 비정질 탄소 입자들이 질산에 의해 먼저 에칭이 되어 크기가 줄어들기는 하지만 에칭에 의해 제거되는 비정질 탄소의 양은 그리 많지 않다.

이러한 과정에서 질산에 의해 비정질 탄소 입자의 표면에 도입된 카르복실기가 HDA의 아민 ($-NH_2$) 그룹과 이온결합을 형성한다[22]. 이러한 과정에서 비정질 탄소와 결합하지 못한 과량의 HDA는 에탄올에 용해되어 제거되며 HDA로 개질된 비정질 탄소는 THF에 의해 속스렛 추출장치 안의 thimble 필터를 통과하여 추출되었다. AP-SWCNT에 포함된 여러 종류의 탄소 불순물들은 산에 의해 산화되는 정도가 다르기 때문에 기능화했을 경우 용해도에서 차이를 일으키므로 추출과정에서 쉽게 분리하여 제거할 수 있다. Lian 등[23]은 묽은 황산에 $K_2S_2O_8$ 의 산화제를 첨가하여 AP-SWCNT를 산화시켰으며 octadecylamine(ODA)을 이용하여 기능화시킨 후 여러 번의 원심분리를 통하여 순도가 높은 SWCNT를 얻었다. 이들은 비정질 탄소가 큰 표면적과 높은 반응성을 가지고 있어 SWCNT나 다른 탄소들보다 쉽게 산화된다고 예상하였다. 본 연구에서는 묽은 질산을 이용하여 선택적으로 비정질 탄소만 산화시키고 연속적으로 기능화를 시킴으로써 나노미터 크기의 비정질 탄소 입자만을 용해시켜 제거하여 고 순도의 SWCNT를 얻었다.

각 정제과정을 거치면서 발생하는 변화를 알아보기 위해 라만 스펙트럼을 측정하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 SWCNT의 특징인 낮은 진동수 영역에서의 radial breathing mode(RBM)를 그림 5의 삽입 그림에 나타내었다. 또한 흑연의 결정성을 표시하는 G-밴드가 높은 진동수 영역인 $1574 \sim 1589 \text{ cm}^{-1}$ 에서, SWCNT의 특징적인 피크인 G-밴드의 shoulder가 $1552 \sim 1565 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 비정질 탄소나 CNT의 결합을 나타내는 D-밴드는 $1331 \sim 1348 \text{ cm}^{-1}$ 에서 보이고 있다. 라만 스펙트럼에서 D-밴드의 경우 질산 처리 후(NA-6-SWCNT) 피크 세기가 증가하고 폭이 넓어졌는데, 이는 비정질 탄소 입자들의 표면이 에칭이 되면서 표면에 많은 결함이 생성되었기 때문일 것이다. 또한 HDA 처리 후(H-SWCNT) 추출 과정에서 비정질 탄소들이 정제됨에 따라 D-밴드는 급격히 줄어드는 결과를 나타내고 있어 본 정제과정에서 SWCNT의 순도가 높아졌음을 알 수 있다. 또한 G-밴드의 경우, 질산처리와 HDA 처리 및 추출 후 높은 진동수 영역으로 점진적으로 이동하였는데, 이는 다량의 비정질 탄소 입자들이 정제 단계를 거치면서 제거되어 SWCNT의 순도가 높아짐에 따라 SWCNT의 본래 진동수 위치로 이동하기 때문인 것으로 사료된다[24]. 각 단계에 대한 상대적인 순도를 평가하는 G-밴드 대 D-밴드의

비율[25] 확인해 보면 I_G/I_D 비가 AP-SWCNT의 경우 9.4, 질산처리를 거친 경우 8.3으로 D peak의 세기가 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 질산처리로 비정질 탄소 입자들이 에칭되어 더욱 많은 결함들이 생성되었기 때문인 것 같다. 그리고 HDA 기능화 및 여과와 소성을 거친 마지막 단계에서는 I_G/I_D 비가 22.8로 D peak가 급격히 감소하였으므로 본 정제과정을 통해 비정질 탄소가 상당히 효과적으로 제거되었음을 보여주고 있다.

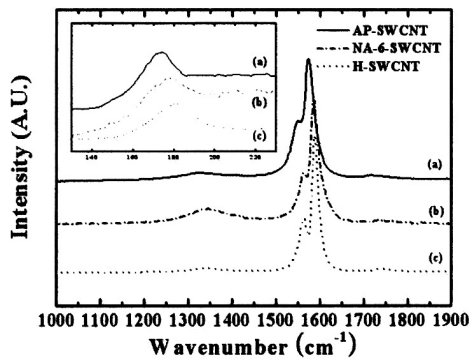


그림 5. (a) AP-SWCNT, (b) 3M 농도의 질산으로 6시간 처리 후(NA-6-SWCNT), (c) HDA로 기능화된 SWCNT(H-SWCNT)의 라만 스펙트럼.

Fig. 5. Raman spectra of (a) AP-SWCNTs, (b) SWCNTs treated by nitric acid for 6 h(NA-6-SWCNT), and (c) HDA-functionalized SWCNTs(H-SWCNT).

그림 6은 정제 단계별 TGA 열분석 결과와 온도에 대한 질량변화의 도함수 그래프를 나타낸 것이다. AP-SWCNT의 경우, 초기 300 °C 부근의 질량 증가는 촉매 금속의 산화에 의한 것이고, 그 후 300~600 °C의 넓은 범위에서 비정질 탄소와 SWCNT가 줄어들고, 700 °C 근처의 피크는 다층구조의 흑연에 의한 것 같다. 묽은 질산 처리의 경우(NA-6-SWCNT) 완전히 건조된 시료에서 발생하는 100 °C까지의 질량 손실은 수분에 의한 영향으로 생각되며, 6시간의 반응으로 ~10 wt.% 손실을 보이고 있다. TGA 그래프에서 200~300 °C에 해당하는 피크는 질산의 산화작용에 의하여 도입된 카르복실기의 탈착 때문인 것으로 생각된다. 대부분의 탄소에서 주된 질량 손실은 300 °C부터 시작

작되었으며, 비정질 탄소와 SWCNT는 600 °C 내에서 완전히 산화되었다. 700 °C 이후에 존재하는 약간의 질량 감소는 다층구조의 흑연이 질산 처리 후에도 화학적으로 안정하여 여전히 남아 있기 때문인 것 같다. 900 °C에서 남아있는 5.2 wt.%는 금속 산화물로서 초기의 15 wt.% 비해 상당량 제거되었다. 산 정제로 비정질 탄소가 일부 제거되고 입자들이 서로 뭉치는 현상이 발생하여 최대 피크가 485 °C 부근으로 이동한 것으로 판단된다.

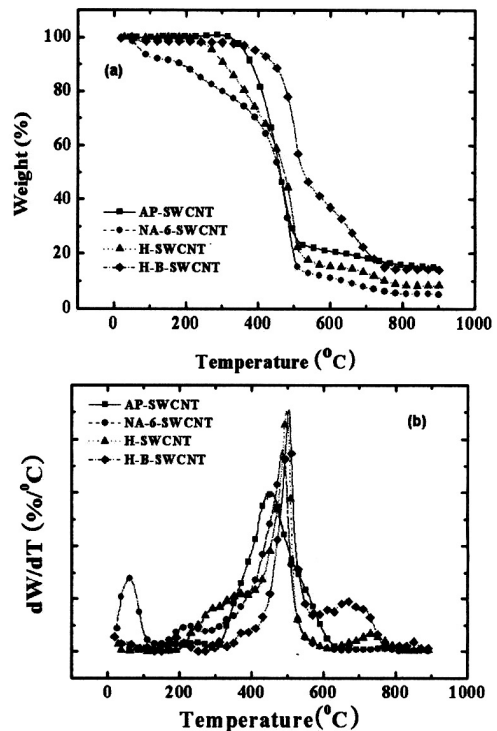


그림 6. (a) 각 정제단계를 거친 SWCNT의 TGA 그래프 및 (b) 온도에 대한 질량의 일차 미분 그래프. 여기서 H-B-SWCNT는 HDA 처리 후 열처리한 SWCNT를 의미한다.

Fig. 6. (a) TGA graphs of SWCNTs in each purification step and (b) their derivative graphs with respect to temperature. H-B-SWCNT is the SWCNTs functionalized by HDA and subsequently heat-treated.

그림 6(b)에 나타나듯이, AP-SWCNT에서 450 °C 이던 피크 온도가 HDA 기능화 및 추출과 소성 공

정을 거치면서 500 °C 부근으로 이동하고 피크 폭도 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 정제 과정을 거치면서 AP-SWCNT에 포함되어 있던 상당량의 비정질 탄소들이 줄어들면서 순도가 높아진 SWCNT들이 다발로 뭉쳐져 열적 안정성이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. HDA 기능화 및 추출 후 측정된 시료(H-SWCNT)에서 300 °C 부근의 무게감소를 볼 수 있는데 이는 유기물인 HDA의 끓는점이 330 °C이기 때문에 HDA가 분해되면서 나온 결과이다. 최종 단계인 350 °C에서 30분 동안 소성 열처리를 한 시편(H-B-SWCNT)의 경우 300 °C 부근에서 피크가 전혀 나타나지 않아 열처리에 의해 HDA가 완전히 제거되었음을 알 수 있었다. 본 정제과정을 통해 제거되지 않은 흑연 입자 등은 필요에 따라 원심분리 등의 공정을 통해 제거될 수 있다[23].

3.2 SWCNT bucky 페이퍼 형성 및 전계방출 특성

그림 7에 PVDF 멤브레인 필터와 이 필터에 의해 형성된 CNT bucky 페이퍼의 SEM 사진을 나타내었다. 형성되어진 CNT의 수는 멤브레인 필터의 기공 수에 비해 매우 적었으나, 대신 필터에 있는 ~3 μm 이상의 기공 분포와 거의 비슷한 분포를 보였다. 이로부터 필터의 모든 기공에 CNT가 흡입되는 것이 아니라 적절한 크기 이상, 즉 ~3 μm 이상의 기공만이 CNT 에미터 형성에 기여한다는 것을 알 수 있었다.

그림 7(c)에서 보면 CNT 에미터들은 높이와 떨어져 있는 거리가 거의 비슷하며, 수직으로 정렬된 형태를 갖고 있다. CNT들이 수직 정렬되어 형성되는 이유는 다음과 같다. 두 번째 정제 단계의 추출과정에서 비정질 탄소 불순물이 제거된 SWCNT는 쉽게 THF 용매에 분산될 수 있다. SWCNT가 분산되어 있는 용액으로부터 CNT를 얻기 위해 용매를 분리, 제거하는 여과 공정을 거치게 된다. 길이 대 직경비가 큰 CNT의 특성 때문에 필터 위에서 마치 직물을 짜듯이 서로 얽혀서 종이와 같은 형태 및 구조를 갖는 필름이 형성된다. 여과 과정의 펌프 흡입에 의해 필터에 수직 방향으로 기계적인 힘이 가해진다. 이 때 CNT들이 주로 큰 기공으로 흡입되며, CNT 필름과 멤브레인 필터 사이에 약한 결합을 하게 된다. 필터로부터 bucky 필름을 분리시킬 때 기공에 흡입되어 있던 CNT들이 함께 빠져나와 페이퍼 위에 수직으로 정렬된 형태로 남게 된다. Smith 등[26]은

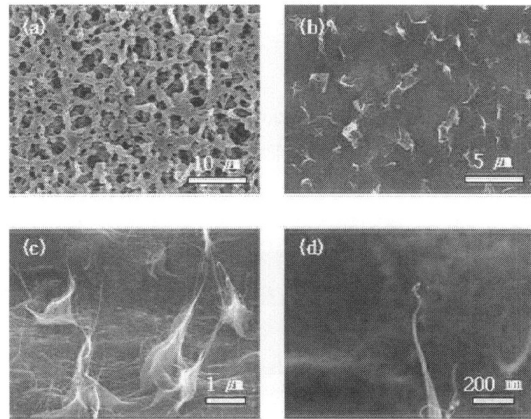


그림 7. HDA 추출 정제 후 열처리한 SWCNT bucky 페이퍼의 SEM 사진: (a) 0.45 μm PVDF 멤브레인 필터 표면, (b) SWCNT bucky 페이퍼 표면, (c) 경사각으로 관찰된 bucky 페이퍼 표면의 고배율 사진, (d) SWCNT 단일 번들의 고배율 사진.

Fig. 7. SEM images of SWCNT bucky paper after HDA-functionalization, Soxhlet extraction, and heat treatment: (a) 0.45 μm PVDF membrane filter, (b) top view and (c) magnified, tilted view of the bucky paper, and (d) high-magnification image of a single bundle of SWCNTs.

AP-SWCNT에서는 95 % 정도의 부피가 비어있고, 무질서한 망상조직을 갖는 bucky 페이퍼에서는 70~90 % 정도가 빈 공간이라고 보고하였다. 따라서 용매를 가압여과 공정으로 제거하더라도 형성된 필름에는 어느 정도 양의 용매가 남아 있으므로 건조 중에 필름이 수축 또는 변형되지 않도록 조심해야 한다. 전계방출 시 Joule 열[27]에 의해 CNT가 높은 온도까지 가열될 수 있기 때문에 CNT 표면에 결합되어 있는 기능기인 HDA가 분해되어 진공도에 영향을 줄 수 있다. Bucky 페이퍼를 전계방출 에미터로 사용하기 전에 350 °C에서 열처리를 하여 유기물인 HDA를 완전히 제거하였다.

SWCNT bucky 페이퍼의 전계방출 특성을 2극관 구조로 측정하였다. 800 μm의 간격으로 유지되고 있는 anode와 cathode 사이에 직류전압 또는 사각 펄스파형의 전압을 인가하였다. Nilsson 등[6]은 전산모사를 통해 CNT의 밀도에 따른 등전위선의 분포를 조사하였다. CNT의 밀도가 너무 낮으면

면 팁 끝에서의 전계 집중으로 전자는 쉽게 방출되나 에미터의 밀도가 낮아 방출 전류밀도가 낮아지게 되고, 밀도가 너무 높으면 팁 끝에 걸리는 전계가 서로 상쇄되어 전자방출이 어렵게 되므로 방출 전류밀도가 또한 낮아지게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 적당한 밀도, 즉 CNT 길이의 2 배에 해당하는 거리만큼 서로 떨어져 있을 때 전계방출 특성이 최대가 된다고 보고하고 있다. 그림 7에서 CNT의 형태를 관찰해 보면 높이가 약 2 μm 정도이고, 간격은 약 3 μm 이상인 것을 확인할 수 있으며 이는 Nilsson 등[6]이 주장한 CNT 길이의 2배에 해당하는 거리를 거의 흡사하게 가지고 있다고 할 수 있다. 그림 8에 CNT 페이퍼의

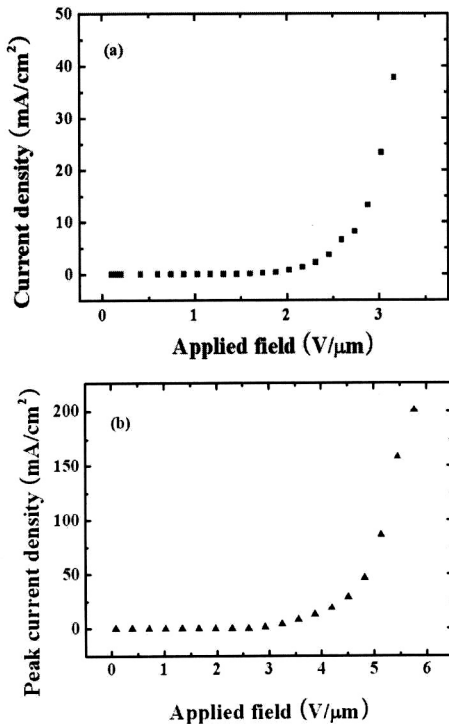


그림 8. SWCNT bucky 페이퍼의 전계방출 전류-전압 곡선: (a) 직류전압을 인가한 경우, (b) 사각 펄스파형의 전압을 인가한 경우 (duty 1/10, on-time width 100 μsec , frequency 1,000 Hz).

Fig. 8. Field emission I-V characteristics of SWCNT bucky paper measured under application of (a) DC voltages and (b) square-pulse voltages (duty 1/10, width 100 μsec , frequency 1,000 Hz).

전계방출 전류-전압 곡선을 나타내었다. (a)는 직류전압을, (b)는 사각 펄스파형의 전압을 인가해준 전류-전압곡선이다. 펄스파형은 1/10 duty, on-time 폭 100 μsec , 주파수 1,000 Hz의 사각 펄스파이며, 피크 전류밀도는 최고 전압이 인가되는 동안 방출되는 전류밀도를 나타낸 것이다. Turn-on 전계와 threshold 전계를 각각 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1 mA/cm^2 로 정의할 때 직류전압의 경우 이들 전계가 각각 1.3 $\text{V}/\mu\text{m}$, 2.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ 이고, 펄스전압의 경우 각각 2.5 $\text{V}/\mu\text{m}$, 2.9 $\text{V}/\mu\text{m}$ 이다. 펄스파형을 인가할 경우 약 5.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 200 mA/cm^2 의 전류를 방출할 수 있는데 비해 직류전압의 경우 3.2 $\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 약 40 mA/cm^2 이상으로 전류값을 올리지 못하였다. 직류전압에서는 연속적으로 높은 전류를 방출하면서 발생하는 Joule 열에 의해 CNT가 손상되므로 전류를 높이는데 한계가 있었다. 하지만 1/10 duty를 가지는 펄스파형의 경우 9/10의 주기적인 off 시간을 가지므로 더 높은 피크 전류까지 안정적으로 전자를 방출시킬 수 있었다. 전자방출 균일도를 알아보기 위해 펄스파형을 인가하여 얻은 발광 사진을 그림 9에 나타내었다. 펄스파형으로 전계를 인가할 경우 방출된 전자에 의해 형광체가 쉽게 손상을 입지 않기 때문에 발광 형태에 더 이상의 큰 변화가 없을 때까지 전계를 증가시켰다. 발광 사진은 2.9 $\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 3.8 mA/cm^2 의 피크 전류밀도를 가질 때 촬영된 것으로 우수한 발광 균일도를 보이고 있다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 Nilsson 등[6]이 전산모사를 통해 제시한 최적의 CNT 밀도와 비슷한 에미터 분포를 가지기 때문에 전계 상쇄효과가 최소화됨으로써 전자방출이 균일하게 일어났기 때문인 것으로 생각된다.

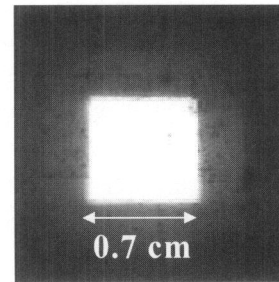


그림 9. SWCNT bucky 페이퍼의 전계방출 형광체 발광 사진(peak current density : 3.8 mA/cm^2 at 2.9 $\text{V}/\mu\text{m}$).

Fig. 9. Field emission phosphor image of SWCNT bucky paper(peak current density : 3.8 mA/cm^2 at 2.9 $\text{V}/\mu\text{m}$).

4. 결론

본 연구에서는 질산처리, 기능화 및 추출, 열처리의 세 단계로 이루어진 단순한 공정으로 SWCNT에 거의 손상을 주지 않으면서도 높은 수율로 대량 처리가 가능한 정제 공정을 개발하였다. 본 정제 공정은 특히 AP-SWCNT에 포함된 다량의 불순물인 비정질 탄소 입자들을 제거하는 데 상당히 효과적이었다. 또한 산처리 및 HDA 기능화 과정과 여과공정을 거쳐 SWCNT bucky 페이퍼를 제조할 수 있었다. 페이퍼 위에는 멤브레인 필터의 기공에 의해 형성된 SWCNT 다발들이 수직으로 잘 발달되어 있었으며 길이 대 분포 거리의 비가 거의 비슷하여 전계방출 에미터로 응용하기에 적절한 구조를 가지고 있었다. 수직으로 배향된 에미터는 분산된 용액의 여과 과정 중 펌프의 압력에 의해 필터의 기공으로 흡입되어 형성된 것으로 보인다. 전계방출 특성 평가 결과 펄스파형의 전압을 인가하여 200 mA/cm^2 의 피크 전류밀도를 얻을 수 있었으며, 발광 균일도 또한 우수하였다. 본 연구에서 얻은 SWCNT bucky 페이퍼는 마이크로 웨이브 증폭기나 x-ray 발생장치의 전자방출 원으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", *Science*, Vol. 283, p. 512, 1999.
- [2] X. Xu and G. R. Brandes, "A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, p. 2549, 1999.
- [3] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. E. Jung, "Field emission from carbon nanotubes for displays", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 9, p. 1184, 2000.
- [4] N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. You, S. H. Jo, C. G. Lee, and J. M. Kim, "Application of carbon nanotubes to field emission displays", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 10, p. 265, 2001.
- [5] D. S. Chung, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Cho, M. J. Yoon, J. S. Lee, C. K. Lee, J. H. Yoo, and J. M. Kim, "Carbon nanotube electron emitters with a gated structure using backside exposure processes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 4045, 2002.
- [6] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, and L. Schlapbach, "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 2071, 2000.
- [7] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, Vol. 388, p. 756, 1997.
- [8] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 313, p. 91, 1999.
- [9] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, Vol. 273, p. 483, 1996.
- [10] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnam, and M. J. Treacy, "Purification of single-shell nanotubes", *Adv. Mater.*, Vol. 10, p. 611, 1998.
- [11] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene pipes", *Science*, Vol. 280, p. 1253, 1998.
- [12] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Nitric acid purification of single-walled carbon nanotube", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, p. 13838, 2003.
- [13] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon,

- "Solution properties of single-walled carbon nanotubes", *Science*, Vol. 282, p. 95, 1998.
- [14] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, and P. Bernier, "Purification procedure of carbon nanotubes", *Synth. Met.*, Vol. 103, p. 2492, 1999.
- [15] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Appl. Phys. A.*, Vol. 67, p. 29, 1998.
- [16] W. Knapp and D. Schleussner, "Carbon buckypaper field emission investigations", *Vacuum*, Vol. 69, p. 333, 2003.
- [17] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science*, Vol. 286, p. 1127, 1999.
- [18] A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley, "Solid-state electrochemistry of the Li single wall carbon nanotube system", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, p. 2845, 2000.
- [19] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, S. Fang, and P. C. Eklund, "Effect of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, p. 1096, 2000.
- [20] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz, "Carbon nanotube actuators", *Science*, Vol. 284, p. 1340, 1999.
- [21] U. Vohrer, I. Kolaric, M. H. Haque, S. Roth, and U. Detlaff-Weglikowska, "Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles", *Carbon*, Vol. 42, p. 1159, 2004.
- [22] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, Robert W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, and R. C. Haddon, "Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, p. 2525, 2001.
- [23] Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, N. Choi, and H. Tokumoto, "Nondestructive and high-recovery-yield purification of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 8848, 2004.
- [24] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering", *New J. Phys.*, Vol. 5, p. 139, 2003.
- [25] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, and L. Yowell, "Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality", *Carbon*, Vol. 42, p. 1783, 2004.
- [26] B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, and J. E. Fischer, "Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, p. 663, 2000.
- [27] S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V. T. Binh, "Hot Nanotubes: Stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000 K induced by the Field-emission current", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, p. 105502, 2002.