(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0086388
(43) 공개일자 2021년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01J 9/02* (2006.01) *H01J 35/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01J 9/025* (2013.01)
*H01J 35/065* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0034214
(22) 출원일자 2020년03월20일
심사청구일자 2020년03월20일
(30) 우선권주장
1020190178646 2019년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**이철진**
서울특별시 강북구 화계사길 32 (수유동)
**고한빈**
경기도 성남시 분당구 장미로 55, 105동 201호 (야탑동, 장미마을)
**이상헌**
서울특별시 동대문구 무학로 197, 410호 (용두동)
(74) 대리인
**특허법인엠에이피에스**

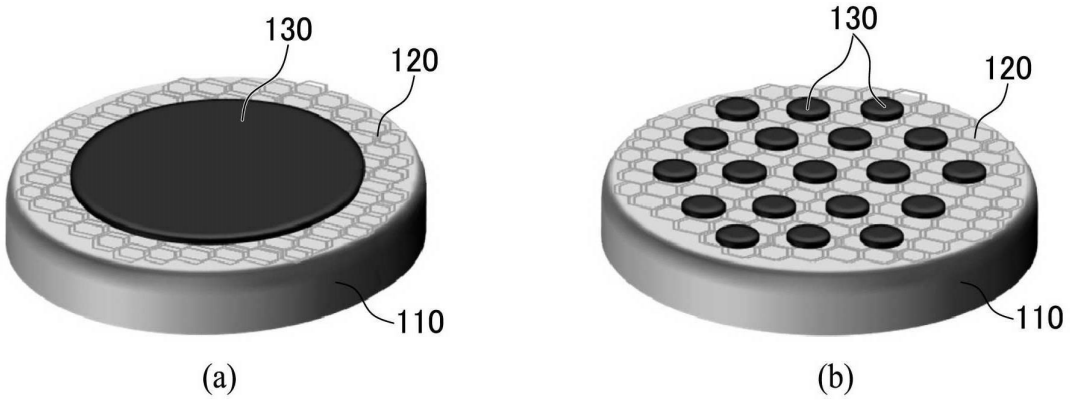
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브(CNT) 페이스트 에미터, 그 제조 방법 및 이를 이용하는 엑스선 튜브 장치**

## (57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제조방법은 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계, 분산 공정을 통해 분산된 용액을 여과시켜 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계, 및 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계, 및 금속 또는 그래파이트 기판위에 계면층을 형성시킨 후, CNT 페이스트를 접착시키는 단계를 포함한다.

## 대 표 도



(52) CPC특허분류
*H01J 2201/30469* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

CNT 페이스트의 제조방법에 있어서,

CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계, 및

상기 분산 공정을 통해 분산된 용액과 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계를 포함하는, CNT 페이스트의 제조방법.

### 청구항 2

CNT 페이스트의 제조방법에 있어서,

제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계, 및

상기 분산 공정을 통해 분산된 용액을 여과시켜 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계를 포함하는, CNT 페이스트의 제조방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계를 더 포함하는 것인, CNT 페이스트의 제조방법.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계는

감압여과(vacuum filtration)를 이용해 PTFE(Poly-tetra Fluoroethylene) 소재의 여과막(membrane) 위에 여과하여 필름 형태로 건조시키는 단계를 포함하되,

상기 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자가 고르게 분산된 것인, CNT 페이스트의 제조방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 제 2 CNT 파우더는 $SiO_2$ 나노입자 및 $TiO_2$ 나노입자를 더 포함하는 것인, CNT 페이스트의 제조방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 CNT 페이스트는 원형 또는 막대형 박막으로 형성시키되, 단일형 또는 어레이 형으로 형성되는 것인, CNT 페이스트의 제조방법.

**청구항 7**

제3항에 있어서,

상기 CNT 페이스트를 생성하는 단계는

상기 볼 밀링 공정을 10분 이하로 수행하는 것인, CNT 페이스트의 제조방법.

**청구항 8**

CNT 페이스트 에미터의 제조방법에 있어서,

그 상부면에 계면층이 적층된 금속 또는 그래파이트 기판을 제공하는 단계,

스크린 프린팅 기법에 따라, 상기 기판에 CNT 페이스트를 압착하는 단계,

소성 공정을 수행하는 단계, 및

상기 소성 공정이 완료된 CNT 페이스트의 표면에 대하여 표면 처리를 수행하는 단계를 포함하는, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 CNT 페이스트는

제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하되,

상기 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자를 포함하는 것인, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 제 2 CNT 파우더는 $SiO_2$ 나노입자 및 $TiO_2$ 나노입자를 더 포함하는 것인, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 그 상부면에 계면층이 적층된 기판을 제공하는 단계는

구리 호일 위에 그래핀을 합성하는 단계,

상기 그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅하는 단계,

식각 용액을 통해 상기 구리 호일을 제거하는 단계,

상기 구리 호일이 제거된 그래핀을 상기 기판에 전사하는 단계, 및

전사 공정이 완료된 후 상기 PMMA 박막을 제거하는 단계를 포함하는 것인, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서,

상기 기판에 CNT 페이스트를 압착하는 단계는

하나 이상의 패턴을 갖는 마스크를 상기 기판 위에 고정하는 단계;

상기 마스크 상에 상기 CNT 페이스트를 배치한 후, 스퀴지를 통해 상기 CNT 페이스트를 반복해서 상기 기판 위에 압착하되, 상기 패턴과 대응하는 CNT 페이스트 에미터를 상기 기판 위에 형성하는 단계를 포함하는 것인, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 소성 공정을 수행하는 단계는

대기 분위기에서 1차 열처리 공정을 수행하고, 진공 분위기에서 2차 열처리 공정을 수행하는 단계를 포함하되,

상기 CNT 페이스트 중 Ni 나노입자는 상기 열처리 공정에 의해, 상기 CNT페이스트 내부 및 상기 기판 위에서 용융 상태가 되는 것인, CNT 페이스트 에미터의 제조방법.

**청구항 14**

CNT 페이스트 에미터를 이용하는 엑스선 튜브 장치에 있어서,

CNT 페이스트 에미터가 결합된 캐소드 전극,

상기 캐소드 전극의 상부에, 상기 CNT 페이스트 에미터 크기 보다 면적이 넓은

홀이 형성되고, 그 하부 또는 상부 면에 그래핀 박막이 결합된 게이트 전극,

상기 게이트 전극의 상부에 배치된 집속 렌즈,

상기 집속 렌즈의 상부에 상기 캐소드 전극과 대향하도록 배치된 애노드 전극,

상기 캐소드 전극, 게이트 전극, 집속 렌즈 및 애노드 전극을 감싸는 튜브 하우징을 포함하되,

상기 캐소드 전극은

금속 또는 그래파이트 기판의 상부에 배치된 CNT 페이스트 에미터, 및

상기 기판과 상기 CNT 페이스트 에미터의 사이에 삽입된 계면층을 포함하며,

상기 계면층은 그래핀 또는 그래파이트 박막인 것인, 엑스선 튜브 장치.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 CNT 페이스트 에미터는 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하는 것이고,

상기 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자를 포함하는 것인, 엑스선 튜브 장치.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 제 2 CNT 파우더는 $SiO_2$ 나노입자 및 $TiO_2$ 나노입자를 더 포함하는 것인, 엑스선 튜브 장치.

**청구항 17**

제14항에 있어서,

상기 집속 렌즈는 타원형 구조로 형성된 것인, 엑스선 튜브 장치.

**청구항 18**

제14항에 있어서,

상기 게이트 전극은

구리 호일위에 그래핀을 합성하는 단계,

상기 그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅하는 단계,

식각 용액을 통해 상기 구리 호일을 제거하는 단계,

상기 구리 호일이 제거된 그래핀을 상기 홀이 형성된 기판에 전사하는 단계, 및

전사 공정이 완료된 후 상기 PMMA 박막을 제거하는 단계에 의해 형성된 것인, 엑스선 튜브 장치.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 그래파이트 소재를 기반으로 하는 탄소나노튜브(CNT) 페이스트 에미터, 그 제조 방법 및 이를 이용하는 엑스선 튜브 장치에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 일반적으로 CNT 페이스트 에미터는 전자를 방출하는 CNT, CNT를 분산 및 고정시키는 역할을 하는 충진제(필러, filler), 그리고 CNT와 충진제를 기판에 접착시키는 역할을 하는 접착제(binder)를 혼합하여 페이스트 형태로 만들고, 이어서 기판 상에 CNT페이스트를 부착시키는 방법으로 제작되고 있다.

[0003] 이때 사용되는 접착제는 일반적으로 전도성 입자와 용매(solvent)로 구성되어 있는데, 용매는 페이스트 전계전자방출원 제작 과정에서 열처리 공정을 통해 제거되고, 최종적으로 전도성 입자만이 CNT 페이스트 내부에 남아 접착 및 전기적 통로의 역할을 한다. 예를 들어, 종래의 CNT 페이스트는 에틸셀룰로스(ethyl cellulose, EC) 입자와 터핀올 (terpineol) 용매로 이루어진 EC 접착제(binder)를 이용해 제작되고 있다.

[0004] 그러나, 종래의 CNT 페이스트 제작 시에 사용되는 EC 접착제는 전기적 전도성이 좋지 않다는 문제가 있었다. 구체적으로, EC 접착제의 경우, EC 입자와 터핀올(terpineol) 용매로 구성된다. EC 입자는 수 마이크로 크기의 고분자 입자로서, 전기전도도가 약 1 s?m-1 이하이며, 구리의 전기전도도가 107 s?m-1 정도인데 비해 상대적으로 매우 낮다.

[0005] 따라서, CNT 페이스트로 제작할 경우 페이스트의 벌크 저항을 증가시킨다. 페이스트 벌크저항이 증가하게 되면, 페이스트 내에서 전자의 이동도가 크게 감소하게 되어 전계전자방출의 성능 및 효율이 감소하게 된다. 또한 페이스트 내부의 높은 벌크저항으로 인해 전계전자방출원의 동작 시, 페이스트에 큰 줄(joule) 열이 발생하게 된다. 이러한 경우, 열적 안정성이 좋지 않은 유기고분자 물질인 EC가 열에 의해 분해되어 유기고분자물질의 탈기체(out gassing) 현상이 일어나게 된다. 결국 이러한 탈기체 현상은 진공튜브 내의 진공도를 떨어뜨림으로써 전계전자방출소자의 수명을 단축시키는 문제가 있었다.

[0006] 이와 같은 문제를 해결하기 위해 전기적 전도성이 우수한 그래파이트 접착제(binder)를 사용한 CNT 페이스트 전

계전자방출원이 요구되고 있다. 또한, 전기적 전도성이 우수하고 안정된 특성을 갖는 CNT 페이스트 전계전자방출원을 제작하기 위해서는 CNT 페이스트 내부에서CNT, 필러 입자 그리고 접착제(binder)를 균일하게 혼합시켜주는 분산 공정이 반드시 필요하다. 종래의 CNT 페이스트 전계전자방출원은 지르코니아 볼(zirconia ball)을 이용한 볼 밀링(ball milling) 방법만을 사용하여 분산 공정을 수행하고 있다.

[0007] 이와 관련하여 대한민국 특허등록 제10-1700810 호(발명의 명칭: 그래파이트 접착 물질을 이용한 전계 방출 소자 및 그 제조 방법)는 용매에 전계 방출용 나노 물질 및 그래파이트 접착 물질을 혼합하여 분산시키는 단계, 나노 물질 및 그래파이트 접착 물질이 혼합된 혼합 용액을 건조시키는 단계 및 건조된 혼합 물질에 접착제(Binder)를 혼합하여 페이스트를 제작하는 단계를 포함하며, 그래파이트 접착 물질은 약 200nm에서 500nm의 크기를 가지는 볼(ball) 형상의 그래파이트 나노 입자(Graphite Nano Particles) 또는 그래파이트 나노 판(Graphite Nano platelet)으로 구성된 것을 개시하고 있다.

[0008] 그러나, 기존의 그래파이트 접착 물질을 이용한 전계 방출 소자는 페이스트 내부에서 CNT의 분산성이 나쁘고, 또한 캐소드 전극인 금속 또는 그래파이트 기판과 CNT 페이스트와의 접착성이 상대적으로 약하다는 문제점이 존재한다. 다시 말해서, 페이스트 내에서 CNT가 제대로 분산되지 않으면, 1개의 CNT가 방출하는 전류의 양이 증가한다. 이로 인해 CNT에 걸리는 전류 부하가 증가하여 CNT의 전계방출 특성이 불안정해지고 CNT가 쉽게 열화된다는 문제점이 있다. 또한, 평균 직경이 200 nm 정도인 그래파이트 나노입자는 캐소드 전극으로 사용되는 금속 또는 그래파이트 기판 사이에 강한 기계적 접착력을 형성하지 못한다. 이에 따라, CNT 페이스트 전계전자방출원이 고전계 또는 고전류 조건에서 동작 시, CNT 페이스트가 기판으로부터 탈착되어 전계전자방출 소자의 전기적 아킹 현상을 유발한다는 문제가 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0009] 이러한 문제를 해결하기 위해 본 발명의 일 실시예는 전계전자방출원으로 사용되는 CNT 페이스트 에미터의 안정성을 향상시키기 위해서, 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자 및 Ni 나노입자로 구성된 제2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하는 CNT 페이스트의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명의 일 실시 예는 CNT 페이스트 에미터와 캐소드 전극 사이의 전기적 접촉 저항을 감소시키기 위해서, CNT 페이스트 에미터와 금속 또 기판 사이에 계면층이 삽입된 CNT 페이스트 에미터의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 더불어, 본 발명의 일 실시 예는 전자빔의 투과 직진성을 향상시키기 위해서, 그 하부 또는 상부 면에 그래핀 박막이 결합된 게이트 전극을 이용하며, CNT 페이스트 에미터와 타원형 형상의 전자빔 집속 렌즈를 포함하는 엑스선 튜브 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 다만, 본 실시 예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 더 존재할 수 있다.

### *과제의 해결 수단*

[0013] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트의 제조방법은 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계, 및 분산 공정을 통해 분산된 용액과 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계를 포함한다.

[0014] CNT 페이스트의 제조방법은 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계, 분산 공정을 통해 분산된 용액을 여과시켜 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계, 및 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계를 포함한다.

[0015] 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계는 감압여과(vacuum filtration)를 이용해 제1 CNT 파우더를PTFE(Poly-tetra Fluoroethylene) 소재의 여과막(membrane) 위에 여과하여 필름 형태로 건조시키는 단계를 포함하되, 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자가 고르게 분산된 것이다.

[0016] CNT 페이스트는 원형 또는 막대형의 박막으로 형성시키되, 단일형 또는 어레이 형으로 형성된다.

[0017] CNT 페이스트를 생성하는 단계는 볼 밀링 공정을 10분 이하로 수행하는 것을 포함한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제조방법은 그 상부면에 계면층이 적층된 금속 또는 그래파이트 기판을 제공하는 단계, 스크린 프린팅 기법에 따라, 금속 또는 그래파이트 기판에 CNT 페이스트를 압착하는 단계, 소성 공정을 수행하는 단계, 및 소성 공정이 완료된 CNT 페이스트의 표면에 대하여 표면 처리를 수행하는 단계를 포함한다.

[0019] CNT 페이스트는 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하되, 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자를 포함한다.

[0020] 그 상부면에 계면층이 적층된 기판을 제공하는 단계는 CVD법으로 구리 호일위에 그래핀을 합성하는 단계, 그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅하는 단계, 식각 용액을 통해 구리 호일을 제거하는 단계, 구리 호일이 제거된 그래핀을 기판에 전사하는 단계, 및 전사 공정이 완료된 후 PMMA 박막을 제거하는 단계를 포함한다.

[0021] 기판에 CNT 페이스트를 압착하는 단계는 하나 이상의 패턴을 갖는 마스크를 기판 위에 고정하는 단계; 마스크 상에 CNT 페이스트를 배치한 후, 스퀴지를 통해 CNT 페이스트를 반복해서 압착하되, 패턴과 대응하는 CNT 페이스트 에미터를 기판 위에 형성하는 단계를 포함한다.

[0022] 소성 공정을 수행하는 단계는 대기 분위기에서 1차 열처리 공정을 수행하고, 진공 분위기에 2차 열처리 공정을 수행하는 단계를 포함하되, CNT 페이스트 중 Ni 나노입자는 열처리 공정에 의해, 페이스트 내부 및 페이스트와 기판 사이의 계면에서 용융상태로 존재하게 한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 CNT 페이스트 에미터를 이용하는 엑스선 튜브 장치는 CNT 페이스트 에미터가 결합된 캐소드 전극, 캐소드 전극의 상부에 CNT 페이스트 에미터 크기보다 면적이 더 큰 홀이 형성되어, 그 하부 또는 상부 면에 그래핀 박막이 결합된 게이트 전극, 게이트 전극의 상부에 배치된 집속 렌즈, 집속 렌즈의 상부에 캐소드 전극과 대향하도록 배치된 애노드 전극, 캐소드 전극, 게이트 전극, 집속 렌즈 및 애노드 전극을 감싸는 튜브 하우징을 포함하되, 캐소드 전극은 금속 기판, 금속 기판의 상부에 배치된 CNT 페이스트 에미터, 및 금속 기판과 CNT 페이스트 에미터의 사이에 삽입된 계면층을 포함하며, 계면층은 그래핀 또는 그래파이트 박막인 것이다.

[0024] CNT 페이스트 에미터는 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하는 것이고, 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자를 포함한다.

[0025] 집속 렌즈는 타원형 구조로 형성된다.

[0026] 게이트 전극은 CVD법으로 구리 호일위에 그래핀을 합성하는 단계, 그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅하는 단계, 식각 용액을 통해 구리 호일을 제거하는 단계, 구리 호일이 제거된 그래핀을 홀이 형성된 금속 기판에 전사하는 단계, 및 전사 공정이 완료된 후 PMMA 박막을 제거하는 단계에 의해 형성된다.

## *발명의 효과*

[0027] 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 유기 고분자물질인 EC 입자를 사용한 EC 접착제가 아닌, 전도성이 우수하고 열적 안정성이 뛰어난 무기물질인 그래파이트 나노입자를 사용한 그래파이트 접착제로 CNT 페이스트를 제조함으로써 기존의 EC 접착제가 가지는 문제점들을 해결할 수 있다. 즉, 그래파이트 나노입자를 사용함으로써, 고분자 물질인 EC와 다르게 높은 열 안정성을 가지고 있어서 고전류 동작시 줄(Joule) 열이 높게 발생하지 않을 뿐만 아니라 탈기체(out gassing) 현상이 크게 억제되어 결국 전계전자방출 소자의 수명 단축을 방지할 수 있다.

[0028] 더불어 본 발명은 그래파이트 나노입자(약 200 nm 크기) 이외에도 SiC 나노입자(약 50 nm 크기)를 추가함으로써 CNT 페이스트 내부에서 CNT의 분산성을 향상시킬 수 있다. 즉, 50 nm 수준의 SiC 나노입자를 필러로 사용하여 CNT의 분산성을 향상시키면 전자방출 균일도와 전체 방출전류량이 향상되고, CNT 페이스트 에미터 내에서 CNT가 받는 전류 부하를 감소시킬 수 있다. 이에 따라 안정적으로 동작이 가능한 CNT 페이스트 에미터를 제작할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 그래파이트 나노입자(약 200 nm 크기) 이외에 Ni 나노입자(약 30 nm 크기)를 추가함으로써 CNT 페이스트 내부에서 CNT의 접착성을 향상시킬 수 있다. 아울러 CNT 페이스트 에미터와 기판(캐소드 전극) 간의 기계적인 접착성도 향상시킬 수 있다. 즉, 30 nm 수준의 Ni 나노입자를 필러로 사용함으로써 고전계, 고전류 조건에서 CNT 페이스트 에미터의 탈착 현상 없이 안정적으로 동작이 가능한 전계전자방출 소자를 제작할 수 있다.

[0030] 본 발명은 금속 또는 그래파이트 소재로 만들어지는 캐소드 전극과 CNT 페이스트 에미터 사이에 그래핀 또는 그래파이트 박막의 계면층을 삽입시킴으로써, 캐소드 전극과 CNT 페이스트 에미터 사이의 기계적 접착성을 향상시키고 아울러 전기적 접촉저항을 감소시켜 전계전자방출 특성이 향상된 전계전자방출 소자를 제작할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 구조를 설명하기 위한 도면이다. 도 1의 (a)는 단일 형태의 CNT 페이스트 에미터를 도시한 것이고, 도 1의 (b)는 어레이 형태의 CNT 페이스트 에미터를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT페이스트 에미터를 주사전자현미경 (SEM)으로 분석한 도면이다. 도 2의 (a)는 CNT 페이스트 에미터의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도2의 (b)는 CNT 페이스트 에미터 표면의 고배율 SEM 이미지를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터가 캐소드 전극에 적용되기 위해서, 그래핀이 부착된 다양한 형태의 금속 기판을 도시한 도면이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시 예에 따른 엑스선 튜브 장치를 설명하기 위한 도면이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 엑스선 튜브 장치의 단면도 이다.

도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT페이스트의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 전계 방출 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 6의 (a)는 기존의 볼 밀링 공정만으로 제조한 CNT페이스트(Only BM)와 본 발명에 따른 볼 밀링 공정 전에 초음파 처리를 수행하여 제조한 CNT페이스트(TS+BM)를 각각 측정하여 비교한 전압-전류 특성 곡선(I-V Curve)을 나타내며, 도 6의 (b)는 장시간 전자방출 안정성(Long-term emission Stability)을 측정한 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 전계방출 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 8의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 CNT 페이스트에 계면층을 적용하지 않은CNT 페이스트 에미터(W/O graphene)와 계면층을 삽입한 CNT 페이스트 에미터(Graphene)를 각각 측정하여 비교한 전압-전류 특성 곡선(I-V Curve)을 나타내며, 도 8의 (b)는 장시간 전자방출 안정성(Long-term emission Stability)을 측정한 결과를 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제작 시 그래핀 박막을 금속 또는 그래파이트 기판에 적층하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시 예에 따른 엑스선 튜브 장치의 게이트 전극에 적용하기 위해서, 그래핀을 금속 또는 그래파이트 기판에 적층하는 방법을 도시한 도면이다. 도 10의 (a)는 PMMA 박막이 코팅된 그래핀을 홀이 형성된 금속 기판에 전사하는 공정을 나타낸 것이고, 도 10의 (b)는 PMMA박막이 제거되고, 기판에 그래핀만 남은 상태를 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0032] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시 예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미하며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 구조를 설명하기 위한 도면이다. 도 1의 (a)는 단일 형태의 CNT 페이스트 에미터를 도시한 것이고, 도 1의 (b)는 어레이 형태의 CNT 페이스트 에미터를 도시한

것이다. 이때 CNT 페이스트는 원형 또는 막대형 박막으로 형성시키되, 한 개 또는 여러 개의 어레이 형태로 형성될 수 있다.

[0035] 도 1을 참조하면 본 발명은 캐소드 전극의 역할을 하는 금속 또는 그래파이트 기판(110), 기판(110)의 상부에 배치된 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하는 CNT 페이스트 에미터(130), 및 기판(110)과 CNT 페이스트 에미터(130)의 사이에 삽입된 계면층(120)을 포함한다. 이때 계면층(120)은 그래핀 또는 그래파이트 박막인 것이고, 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자 및 Ni 나노입자를 포함한다.

[0036] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터를 주사전자현미경 (SEM)으로 분석한 도면이다. 도 2의 (a)는 CNT 페이스트 에미터의 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, 도2의(b)는 CNT 페이스트 에미터 표면의 고배율 SEM 이미지를 나타낸다.

[0037] 도 2의 (a)를 참조하면, CNT 페이스트가 기판(110) 위에 균일하게 도포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (b)를 참조하면, CNT 페이스트 표면에 전자를 방출시키는 소재인 박막 다중벽 CNT (t-MWCNT, thin multi-walled carbon nanotube)가 전계방출에 적합한 팁(tip) 형태로 여러 필러들(그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자) 사이에 부분적으로 분포하는 것을 나타내고 있다.

[0038] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터가 캐소드 전극에 적용되기 위해서, 그래핀이 부착된 다양한 형태의 금속 기판을 도시한 도면이다.

[0039] 예시적으로 도 3을 참조하면, 캐소드 전극(11a-11e)은 다양한 형상의 금속 막대 또는 그래파이트 막대 또는 금속 기판 또는 그래파이트 기판(110)으로 형성될 수 있다. 이때 금속 막대 또는 금속 기판(110)은 코바(kovar) 또는 스테인레스 스틸 (SUS)재질이 바람직하다. 그리고, 기판(110)의 상부에 나노 물질인 그래핀(120)이 전사되며, 그래핀(120)의 상부에 전술한 CNT 페이스트를 도포하여 다양한 용도의 냉음극 엑스선 튜브 장치에 적용할 수 있는 CNT페이스트 에미터를 제작할 수 있다. 일 예로, 캐소드 전극(11a, 11d, 11e)은 막대 형태로 구성될 경우 그 상부면이 원형 또는 원뿔형으로 형성될 수 있고, 그래핀(120)은 원형 또는 원뿔형을 커버하도록 형성될 수 있다. 다른 예로, 캐소드 전극(11b, 11c)은 기판 형태로 구성될 경우 그 상부면이 원형 또는 사각형으로 형성될 수 있으며, 그래핀(120)은 원형 또는 사각형을 커버하도록 형성될 수 있다.

[0040] 도 4a는 본 발명의 일 실시 예에 따른 엑스선 튜브 장치를 설명하기 위한 도면이다.

[0041] 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 엑스선 튜브 장치의 단면도 이다.

[0042] 도 4a 을 참조하면, CNT 페이스트 에미터를 이용하는 엑스선 튜브 장치는 CNT 페이스트 에미터가 부착된 캐소드 전극(10), 캐소드 전극(10)의 상부에 CNT 페이스트 에미터(130) 크기보다 넓은 홀이 형성되고, 그 하부 면 또는 상부 면에 그래핀 박막(121)이 결합된 게이트 전극(20), 게이트 전극(20)의 상부에 배치된 집속 렌즈(30), 집속 렌즈(30)의 상부에 캐소드 전극(10)과 대향 배치된 애노드 전극(40), 캐소드 전극(10), 게이트 전극(20), 집속 렌즈(30) 및 애노드 전극(40)을 감싸는 튜브 하우징(1)을 포함한다. 여기서, 도1의 (a) 및 (b)에 도시된 것처럼, 캐소드 전극(10)은 기판(110)의 상부에 배치된 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 포함하는 CNT 페이스트 에미터(130), 및 기판(110)과 CNT 페이스트 에미터(130)의 사이에 삽입된 계면층(120)을 포함한다.

[0043] 계면층(120)은 그래핀 또는 그래파이트 박막인 것이고, 제 2 CNT 파우더는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자 및 Ni 나노입자를 포함한다.

[0044] 도 4a에 도시된 것처럼 집속 렌즈(30)는 타원형 구조로 형성될 수 있다. 예를 들어, 집속 렌즈(30)는 CNT 페이스트 에미터의 전자빔 형태에 맞는 타원형 구조로 형성될 수 있다. 타원형 구조의 집속렌즈는 원형 구조의 집속 렌즈에 비하여 애노드 전극 표면에 매우 작은 크기의 전자빔 초점을 얻을 수 있기 때문에, 결과적으로 엑스선의 해상도를 크게 향상시킬 수 있다.

[0045] 일 예로, 본 발명의 엑스선 튜브 장치는 캐소드 전극(10)과 애노드 전극(40)의 전압차에 의해 CNT 페이스트 에미터로부터 전계방출되는 전자가 애노드 전극(40)의 타겟면에 충돌할 때, 타겟에서 발생하는 엑스선이 글래스 또는 세라믹 재질로 만들어지는 튜브 하우징(1)의 측면을 통해서 엑스선 튜브의 외부로 방출되는 구조이다.

[0046] 예시적으로, 도 4b를 참조하면 튜브 하우징(1)은 엑스선 튜브 장치의 외관을 형성하며, 때로는 튜브의 측면에 애노드 전극(40)의 타켓 면으로부터 방출되는 엑스선이 외부로 투사되는 베릴륨 윈도우가 형성될 수도 있다. 엑스선 튜브의 하우징(1)은 캐소드 전극(10)의 역할을 하는 금속 또는 그래파이트 기판(110), 계면층(120) 및 CNT 페이스트 에미터(130), 애노드 전극(40) 및 CNT 페이스트 에미터(130) 보다 넓은 홀이 형성된 금속 기판

(111)을 포함하고, 금속 기판(111)의 하부면에 그래핀(121)이 배치된 게이트 전극(20)의 외면을 감싸 외부와 구분된 진공영역을 정의한다.

[0047] 또한 캐소드 전극(10)과 애노드 전극(40)은 마주하도록 위치되며, 애노드 전극(40)은 캐소드 전극(10)과 소정 거리로 이격되어, 캐소드 전극(10)의 상부에 위치될 수 있다. 애노드 전극(40)의 하부면, 즉, 캐소드 전극(10)과 마주하는 표면은 소정 각도로 기울어질 수 있다.

[0048] 애노드 전극(40)은 몸체 내부를 향한 일면에 CNT 페이스트 에미터(130)로부터 방출된 전자가 충돌하는 타겟 면을 구비할 수 있다.

[0049] 기판(110)은 캐소드 전극(10)의 역할을 하며, 상부에 계면층(120) 및 CNT 페이스트 에미터(130)가 형성된다.

[0050] 게이트 전극(20)은 캐소드 전극(10)의 상부에 위치되고, CNT 페이스트 에미터(130)와 대응되는 위치에 개구부(예를 들어, 홀 형태)가 형성된 금속 기판(111)을 포함할 수 있다. 또한, 캐소드 전극(10) 상에 어레이형 CNT 페이스트 에미터(130)가 형성되는 경우, 게이트 전극(20)의 금속 기판(111)은 복수의 개구부들(예를 들어, 일정 간극으로 배열된 형태)을 포함할 수 있다.

[0051] 바람직하게, 본 발명의 게이트 전극(20)은 CNT 페이스트 에미터(130) 크기 보다 넓은 면적의 홀이 형성된 금속 기판(111)과 금속 기판(111)의 하부에 형성된 그래핀(121)을 포함한다. 즉, 그래핀(121)이 배치된 게이트 전극(20)에 의해, 전자빔의 게이트 전극(20) 투과성을 높이고 전자빔의 직진성을 높임으로써, 애노드 전극(40)에서 전자빔의 집속도를 높이고 또한 전자빔 밀도의 균일성을 높이는 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0052] 이하에서는 본 발명의 CNT 페이스트의 제조방법과 이를 적용한 CNT 페이스트 에미터의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명하도록 한다. 상술한 구성 중 동일한 기능을 수행하는 구성의 경우 설명을 생략하기로 한다.

[0053] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0054] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트의 제조방법은 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 및 증류수를 혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 단계(S110), 분산 공정을 통해 분산된 용액을 여과시켜 제 2 CNT 파우더를 획득하는 단계(S120) 및 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 혼합한 후, 볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성하는 단계(S130)를 포함한다.

[0055] 일 예로, 그래파이트 나노입자를 접착제와 혼합한 그래파이트 접착제는 전기전도성이 우수하고 열적 안정성이 높다. 구체적으로, 그래파이트 입자의 전기전도도는 약 10,000 s?m-1 이상으로 EC 입자의 전기 전도도보다 104배 이상 높다. 따라서 CNT 페이스트 제작시, 페이스트 내에서 전자의 원활한 이동이 가능해 전계전자방출 소자의 효율적인 동작이 가능하다. 또한 페이스트 내부의 낮은 벌크 저항으로 인해 전계전자방출원 소자가 동작할 때, 줄(joule) 열이 매우 적게 발생하게 된다.

[0056] 예시적으로, S110단계에서, SiC 나노입자(약 50 nm 크기)를 추가함으로써 페이스트 내부에서 CNT의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0057] 구체적으로, CNT 페이스트 제작 시, SiC 나노입자를 첨가하면 제 1 CNT 파우더와 그래파이트 나노입자 사이에 SiC 나노입자가 끼어 들어가게 되고, 이로 인해 전자방출원물질인 CNT가 페이스트내에서 보다 고르게 분포하게 된다. 즉, CNT가 균일하게 분포된 CNT 페이스트를 전계전자방출원으로 이용하게 되면 방출 전류 값을 높이고 또한 전자빔 발생 균일도를 향상시킬 수 있다. 아울러 여러 개의 CNT에서 전자가 방출되기 때문에, 동일한 방출 전류 값을 설정할 때 1개의 CNT에서 방출되는 전류의 크기를 감소시킬 수 있어서, 결국 1개의 CNT에 걸리는 전류 부하를 줄임으로써 CNT로부터 장시간 안정적인 전계 방출이 가능하게 한다.

[0058] 다시 말해서, 50 nm 수준의 SiC 나노입자를 필러로 사용하여 CNT의 분산성을 향상시키면 전자방출 균일도와 전체 방출전류량을 향상시킬 수 있다. 또한 CNT가 받는 전류 부하를 줄임으로써 장시간 안정적으로 동작이 가능한 CNT 페이스트 에미터를 제작할 수 있다.

[0059] 또한, S110단계에서, Ni 나노입자(30 nm 크기)를 추가함으로써 페이스트 내부에서 CNT의 접착성 향상시킬 수 있다.

[0060] 구체적으로, CNT 페이스트 제작 시, Ni 나노입자를 첨가하면 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자 또는 SiC 나노입자 사이에 Ni 나노입자가 끼어 들어가게 된다. 이러한 Ni 나노입자는 고온 열처리 공정에서 대부분 녹아 버리므로(용융) 결국, 페이스트 내부에서 제 1 CNT 파우더와 필러들(그래파이트 나노입자 및 SiC 나노입자) 간의 기계적 결합력을 증가시키게 된다.

[0061] 또한, S110단계에서, SiC 나노입자, Ni 나노입자 이외에도 충진제로서, $SiO_2$ 나노입자 및 $TiO_2$ 나노입자를 더 포함할 수 있다. 상기 $SiO_2$ 나노입자 및 $TiO_2$ 나노입자를 추가하면 페이스트 내부에서 제 1 CNT 파우더의 분산성을 향상시킬 수 있다.

[0062] 한편, 후술하는 고온 열처리 공정 시, 페이스트 내부에 존재하는 융용상태의 Ni 나노입자의 일부는 CNT 페이스트 에미터와 금속 기판(캐소드 전극)의 계면으로 사이로 이동하게 된다. 열처리 공정이 끝난 후 온도가 내려가면 계면에 녹아있는 Ni나노입자가 다시 굳어지면서 CNT 페이스트 에미터와 금속 기판(캐소드 전극) 사이에 강한 결합을 형성하게 되어, 결국 금속 기판과 CNT 페이스트 에미터 사이에는 강한 기계적인 접착력과 낮은 전기적 접촉 저항을 갖게 된다.

[0063] 즉, 30 nm 수준의 Ni 나노입자를 필러로 사용함으로써 금속기판 (캐소드 전극)으로부터 CNT 페이스트의 탈착 현상을 효율적으로 방지할 수 있기 때문에 고전계, 고전류 조건에서 안정적으로 동작이 가능한 CNT 페이스트 에미터를 제작할 수 있다.

[0064] 예시적으로, S110단계는 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 및 증류수(DI water)에 넣은 후, 초음파 처리를 이용해서 1 시간 정도 분산시키면 입자들이 증류수 안에 고르게 분산될 수 있다. 일 예로, 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행하는 경우, 팁 초음파 처리(tip sonication)를 수행하는 것이 바람직하다. 팁 초음파 처리의 경우, 초음파 처리기의 팁이 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산재 및 증류수가 혼합된 용액에 직접 혼입되어 초음파를 강하게 발생시키기 때문에 분산 에너지 효율을 크게 높일 수 있다.

[0065] 이어서, S120단계는 분산된 용액을 감압여과(vacuum filtration)를 이용해 PTFE(Poly-tetra Fluoroethylene) 소재의 여과막(membrane) 위에 걸러내면, 제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자가 고르게 분산된 제 2 CNT 파우더를 얻을 수 있다.

[0066] 다음으로, S130단계는 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제(그래파이트 나노입자와 접착 물질 혼합)를 함께 섞은 후, 볼 밀링 공정(3 mm 지르코니아 볼, 2000 rpm, 10 min)을 통해 상기 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 잘 혼합하여 CNT 페이스트를 생성할 수 있다. 일 예로, 볼 밀링 공정은 3mm 크기의 지르코니아 볼을 이용하여 회전속도 2000 rpm, 회전시간 10분 이하로 수행될 수 있다. 즉, 본 발명의 CNT 페이스트의 제작 시, 초음파 처리를 통해 이미 균일하게 분산된 제2 CNT 파우더를 볼 밀링 공정을 통해 그래파이트 접착제와 혼합하기 때문에 볼 밀링 공정의 회전시간을 단축시킬 수 있다.

[0067] 한편, 일반적인 종래의 CNT 페이스트 제작의 경우, CNT와 필러들을 혼합하는 1차 볼 밀링 공정과 CNT 혼합물과 접착제를 혼합하는 2차 볼 빌링 공정의 회전시간은 각각 20분 이상 수행될 수 있다. 즉, 전체 40분 이상의 볼 밀링 공정과정에서 발생하는 CNT와 지르코니아 볼 사이의 기계적 마찰로 인해, CNT가 크게 손상되는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명의 CNT 페이스트 제작의 경우, 초음파 처리 공정을 통해 고르게 분산된 제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착에 대하여 10분 이하의 볼 밀링 공정을 수행하기 때문에 CNT 손상을 현저히 낮출 수 있다.

[0068] 따라서, 볼 밀링 또는 초음파 처리 공정만을 이용하여 CNT 분산을 수행하던 종래의 CNT 페이스트 제작 방법과 달리, 본 발명은 팁 초음파 처리를 통한 분산 공정을 1차적으로 수행한 후, 10분 이하의 볼 밀링 공정을 통한 분산 공정을 2차적으로 수행하는 바, CNT 페이스트 내에 존재하는 CNT를 기계적으로 손상시키지 않으면서도 CNT 파우더와 필러 물질(그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자)을 균일하게 분산시킬 수 있다.

[0069] 이로 인해, 본 발명의 CNT 페이스트는 페이스트 내부에 CNT파우더와 필러 물질(그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자)이 전체적으로 매우 고르게 분산되어 있기 때문에, CNT 페이스트의 특정 부분이 아닌 모든 부분에서 전계전자방출이 균일하게 일어나게 되므로 CNT 페이스트 에미터의 성능이 크게 향상될 수 있다.

[0070] 또한, 균일하게 분산된 용융상태의 Ni 필러 물질은 CNT 페이스트 내부에서 CNT 를 안정적으로 고착화시킴으로써, 전계방출 동작 시 전기적 아킹현상이 일어나지 않고 전계전자방출원이 오랜 시간 안정적으로 동작할 수 있도록 유지해줄 뿐만아니라, CNT 페이스트를 금속 기판(캐소드 전극)에 기계적으로 강하게 고정시켜, 전계전자방출시 CNT 페이스트가 금속 기판에서 탈착되는 현상을 방지할 수 있다.

[0071] 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 전계 방출 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도6의 (a)는 기존의 볼 밀링 공정만으로 제조한 CNT페이스트(Only BM)와 본 발명에 따른 초음파 처리공정과 볼 밀링 공정을 복합적으로 수행하여 제조한 CNT페이스트(TS+BM)의 전압-전류 특성 곡선(I-V Curve)을 비교한 결과를 나타내며, 도 6의 (b)는 장시간 전자방출 안정성(Long-term emission stability)을 측정하여 비교한 결과를

나타낸다.

[0072] 도 6의 (a)에 도시된 것처럼, 기존의 CNT페이스트(Only BM)과 본 발명의 CNT페이스트(TS+BM)의 전압-전류 특성 곡선을 비교한 결과, 본 발명의 CNT페이스트(TS+BM)의 경우, 최대 방출전류가 6.0 mA 에서 13.5 mA로 증가하고, I-V Curve는 오른쪽으로 이동한 것으로 나타났다. 또한, 도 6의 (b)에 도시된 것처럼 에미터의 방출전류값의 열화(degradation)가 33.66% 에서 28.79%로 감소됨으로써, 장시간 전자방출 안정성이 향상된 것으로 나타났다.

[0073] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0074] 도 7을 참조하면, 본 발명의 CNT 페이스트 에미터의 제조방법은 그 상부 면에 계면층이 적층된 금속 기판을 제공하는 단계(S210), 스크린 프린팅 기법에 따라, 금속 기판에 CNT 페이스트를 압착하는 단계(S220), 소성 공정을 수행하는 단계(S230), 및 소성 공정이 완료된 CNT 페이스트의 표면에 대하여 표면 처리를 수행하는 단계(S240)를 포함한다.

[0075] 예시적으로, S210 단계는 기판(110)의 상부 면에 계면층(120)을 적층할 수 있으며, 그래핀 또는 그래파이트 박막으로 이루어진 계면층(120)을 적층하는 구체적인 방법은 도 9를 참조하여 후술하도록 한다.

[0076] S220단계는 스크린 프린팅 방법으로 CNT 페이스트를 그 상부 면에 계면층(120)을 갖는 기판(110) 위에 도포할 수 있다. 예를 들어, 스크린 프린팅 장치는 고정판, 마스크 홀더, 고무 소재의 스퀴지로 구성되어 있다. 스크린 프린팅 공정은 고정판에 기판(110)을 고정한 뒤, 원하는 패턴이 새겨진 마스크를 기판(110) 위에 원하는 위치에 마스크 홀더로 고정한다. 고정된 마스크 상에 제작한 CNT 페이스트를 배치한 후, 스퀴지로 CNT 페이스트를 반복해서 압착하면 CNT 페이스트가 마스크의 패턴과 같은 형태로 기판(110) 위에 도포될 수 있다. 즉, 도 1의 (a) 및 (b)에 도시된 CNT 페이스트 에미터(130)는 단일 또는 어레이 형태의 패턴을 갖는 마스크와 대응하는 형상으로 형성될 수 있다. 따라서, 스크린 프린팅 공정 시 마스크를 사용하여 패턴의 크기 및 개수는 조절함으로써, 단일 또는 어레이 형태의 CNT 페이스트를 기판(110) 위에 도포할 수 있다.

[0077] 이 경우 CNT 페이스트 에미터(130)는 원형 또는 막대형의 형상을 갖는 것을 포함한다. 예시적으로, CNT 페이스트 에미터(130)는 원형 또는 막대형의 박막으로 형성되되, 단일형(single type) 또는 어레이 형(array type)으로 형성될 수 있다. 일 예로, CNT 페이스트 에미터(130)는 직경이 수백 um ~ 수mm인 원형 또는 폭 100 ~ 500 um, 길이 1 ~ 20 mm인 막대형으로 형성될 수 있다.

[0078] S230단계는 기판(110) 위에 CNT 페이스트를 도포한 후, 1차 소성 공정(90 ℃, 30 분 → 130 ℃, 30 분 → 370 ℃, 90 분)을 에어 분위기에서 진행하고, 이어서 2차 소성 공정(810 ℃, 30 분)을 10-5 torr 이하의 진공 분위기에서 진행할 수 있다. 예시적으로, S230단계에서, 소성 공정(열처리 공정)에 의해, CNT 페이스트 중 Ni 나노입자가 융용 상태가 된다. 이에 따라, 융용 상태의 Ni 나노입자의 일부는 CNT 페이스트 내부의 결합력(제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자, SiC 나노입자, Ni 나노입자 간의 결합력)을 증가시킬 수 있다. 또한, 융용상태의 Ni 나노입자 중 다른 일부는 CNT 페이스트와 기판(110)의 계면층(120) 사이로 이동하게 된다. 이후, 열처리 공정이 끝난 후 온도가 내려가면 계면층(120)에 녹아있는 Ni나노입자가 다시 굳어지면서 CNT 페이스트와 기판(110) 사이에 강한 기계적인 접착력과 낮은 전기적 접촉 저항을 형성할 수 있다.

[0079] S230단계는 진공 분위기 소성공정 완료 후, 3M 테이프와 사포(sand paper)를 이용하여 CNT 페이스트 표면을 갈아내어 활성화(activation)시키는 표면처리(surface treatment) 공정을 진행할 수 있다. 표면처리 공정을 통해서 CNT 페이스트 표면을 균일하게 평탄화시키고 또한 CNT 페이스트 표면에서 수직방향으로 노출된 CNT의 길이를 균일하게 만들어줌으로써 CNT 페이스트 에미터의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0080] 또한, 본 발명은 CNT 페이스트 에미터(130)와 캐소드 전극인 기판(110) 사이에 그래핀으로 이루어진 계면층(120)이 배치되어, 기판(110)과 CNT 페이스트 에미터(130) 사이의 전기적 접촉저항을 크게 낮출 수 있다. 즉, 기판(110)과 계면층(120) 사이에 양자역학적인 터널링(tunneling)에 의해서 전자의 급격한 이동이 일어나게 되고, 또한 계면층(120)과 CNT페이스트 에미터(130)는 일함수 차이가 없어서 계면층(120)에서 CNT 페이스트 에미터(130)로 전자의 이동이 원활하게 이루어지 된다. 따라서, 계면층(120)이 존재하지 않을 경우에 비하여 기판(110)과 CNT 페이스트 에미터(130)의 전기적 접촉저항(electrical contact resistance)값이 크게 감소하게 된다. 이로 인해서 CNT페이스트 에미터(130)에서 방출되는 전류 값이 크게 증가하게 되는 현상이 나타난다. 결론적으로 기판(110)의 상부에 배치된 CNT 페이스트 에미터(130)와 계면층(120)으로 이루어진 캐소드 전극(10)의 전기적 접촉저항을 크게 감소시킬 수 있게 되어 전계전자방출에 필요한 동작 전압이 낮아지고 아울러 전계전자방출 전류 값이 크게 향상되는 장점이 있다.

[0081] 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 전계 방출 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도8의 (a)는 본 발명에 따라 제조된 CNT 페이스트에 계면층을 적용하지 않은CNT 페이스트 에미터(W/O graphene)와 계면층을 삽입한 CNT 페이스트 에미터(Graphene)의 전압-전류 특성 곡선(I-V Curve)을 비교한 결과를 나타내고 있고, 도 8의 (b)는 장시간 전자방출 안정성(Long-term emission stability)을 측정한 결과를 비교하고 있다.

[0082] 도 8의 (a)에 도시된 것처럼, 계면층(그래핀)의 유무에 따른 방출전류 값을 비교 측정한 결과, 계면층을 삽입할 경우에는 CNT 페이스트 에미터의 최대 방출전류가 13.5 mA 에서 29.8 mA로 증가하였다. 또한 도 8의 (b)에 나타낸 것처럼, 계면층을 삽입할 경우에는 CNT 페이스트 에미터의 방출전류값의 열화 비율(degradation rate)이 28.79% 에서 17.35%로 감소함으로써, CNT 페이스트 에미터의 장시간 방출 전류 안정성이 향상된 것으로 나타났다.

[0083] 도 9는 본 발명의 일 실시 예에 따른 CNT 페이스트 에미터의 제작 시 그래핀 박막을 금속 또는 그래파이트 기판 위에 적층하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0084] 도 9를 참조하면, 구체적으로, S210 단계는 CVD법으로 구리 호일위에 그래핀을 합성하는 단계(S211), 그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅하는 단계(S212), 식각 용액을 사용하여 구리 호일을 제거하는 단계(S213), 구리 호일이 제거된 그래핀을 금속 기판에 전사하는 단계(S214), 및 전사 공정이 완료된 후 PMMA 박막을 제거하는 단계(S215)를 포함한다.

[0085] 예시적으로, S211단계는 수백 nm ~ 수 μm 두께의 구리 호일을 아세톤(acetone)과 IPA(Isopropyl Alcohol)을 이용하여 세척한다. 이후 구리 호일을 석영관(quartz tube)에 넣고 아르곤(Ar) 가스를 흘려주며 석영관의 온도를 1,000 ℃까지 올린다. 석영관의 온도가 1,000 ℃에 도달하면 캐리어가스($H_2$ )와 반응가스($CH_4$ )를 흘려주어 구리호일위에 그래핀을 합성한다. 그래핀 합성은 $CH_4$ 가스에 있는 탄소(C) 원자가 고온에서 열 분해되고, 그 중 일부가 구리 호일에 흡수되어 일어나게 된다. 구리의 탄소 용해도는 1,000 ℃에서 0.04% 수준으로 소량의 탄소만을 용해시킬 수 있다. 1,000 ℃에서 약 30 분가량 $CH_4$ 가스를 흘려 구리 호일에 탄소를 최대로 공급한 다음 온도를 급격하게 내리면, 구리 호일에 용해되어 있던 과포화상태의 탄소 원자가 육각형 구조를 형성하면서 구리 호일 밖으로 밀려나와 그래핀을 형성할 수 있다. 그래핀을 합성 시, 반응 조건(온도, $CH_4$ 가스 유량 등)을 조절하면 한 층 또는 다층의 그래핀을 구리 호일 위에 조절하여 합성하는 것이 가능하게 된다.

[0086] S212단계는 그래핀 상에 PMMA(Poly-methyl Methacrylate) 박막을 형성하는 공정을 진행한다. 우선, PMMA 용액을 그래핀 상에 떨어뜨린 후, PMMA 용액을 그래핀 상에 균일하게 도포하기 위해 스핀 코팅(2,000 rpm, 20 sec)을 진행한다. 이때, 사용된 PMMA 용액은 PMMA 입자와 클로로포름(chloroform) 용매 또는 아세톤(acetone) 용매로 이루어져 있다. 스핀 코팅이 끝난 후, 클로로포름 용매 또는 아세톤 용매를 제거하기 위해 PMMA가 코팅된 구리 호일을 85 ℃ 오븐에서 40분 동안 건조시킨다. 건조가 끝나면 균일한 PMMA 박막(thin film)이 그래핀 위에 형성된다. PMMA 박막은 그래핀 전사 과정에서 그래핀이 휘어지거나 찢어지지 않도록 그래핀을 고정하는 역할을 한다.

[0087] S213단계는 구리 호일을 제거하기 위해 그래핀이 합성된 구리 호일을 구리 식각 용액(copper etch 49-1, transene company, inc.) 위에 약 6시간 정도 담가 놓는다. 이어서, 약 6시간 후, 구리 호일이 완전히 제거되면 그래핀을 증류수를 사용하여 여러 번 씻어내어 구리 식각 용액 및 이물질을 완전히 제거할 수 있다.

[0088] S214단계는 이물질 제거가 끝난 후, 구리 호일이 제거된 그래핀을 기판(110) 윗부분에 전사할 수 있다. 일 예로, 도3에 도시된 것처럼, 캐소드 전극(10)으로 적용되기 위해서는 다양한 형태의 금속 막대 또는 금속 기판(110)의 윗부분에 그래핀을 전사할 수 있다.

[0089] S215단계는 기판(110)으로 그래핀을 전사시킨 후, 그래핀 위에 존재하는 PMMA 박막을 제거하는 공정을 진행한다. 예를 들어, PMMA 제거 공정은 PMMA 박막 상에 10분 동안 아세톤을 흘려주는 습식 방법과 PMMA 박막을 열처리(에어 분위기, 370 ℃, 60분)로 제거하는 건식 방법을 복합적으로 사용할 수 있다. PMMA 제거 공정 시 그래핀의 손상을 최소화하기 위해서 습식 및 건식 방법을 함께 사용한다. 일 예로, 아세톤은 PMMA를 효과적으로 제거하지만, 그래핀을 손상시킨다. 반면 열처리 공정은 PMMA 제거 효율은 낮지만, 그래핀을 거의 손상시키지 않는다. 따라서 1차적으로 대부분의 PMMA를 아세톤을 사용하여 제거한 후, 2차적으로 열처리 공정을 진행하여 그래핀 표면에 잔류하는 일부 PMMA를 제거함으로써 그래핀의 손상을 최소화시킬 수 있다.

[0090] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 엑스선 튜브의 게이트 전극에 적용하기 위해서, 그래핀을 금속 또는 그래파이트 기판에 적층하는 방법을 도시한 도면이다. 도 10의 (a)는 PMMA 박막이 코팅된 그래핀을 홀이 형성된 금속 기판에 전사하는 공정을 나타낸 것이고, 도 10의 (b)는 PMMA박막이 제거되고, 금속 기판에 그래핀만 남은 상

태를 나타낸 것이다.

[0091] 도10의 (a) 및 (b)를 참조하면 다른 예로, 게이트 전극(20)에 적용되기 위해서는 S211 단계 내지 S213단계를 수행한 이후, S214단계에서 PMMA 박막(140)이 코팅된 그래핀(121)을 홀이 형성된 금속 또는 그래파이트 기판(110)의 위 또는 아랫부분에 전사할 수 있다. 이어서 S215단계에서 PMMA박막(140)을 제거할 수 있다.

[0092] 한편 그래핀은 탄소 원자들로 이루어진 한 개 또는 여러 개의 원자 층으로 구성된다. 그래핀 내의 탄소 원자들은 강한 sp2 결합을 통해 육각 구조를 띄는 나노스케일의 메쉬(mesh) 형태를 나타낸다. 더욱이 그래핀은 전기전도도와 열전도도가 뛰어나고, 기계적 강도와 신축성이 매우 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 특성에 의거하여, 그래핀을 게이트 전극으로 사용하면 매우 균일한 전계분포를 얻을 수 있고, 또한 높은 전자빔 투과율을 얻을 수 있으며, 아울러 그래핀에 전자가 충돌 시 발생하는 열 에너지를 쉽게 방출시키는 특성을 가지게 되므로 게이트 전극의 손상이나 변형을 방지할 수 있다. 따라서 그래핀을 게이트 전극에 사용하면 기존 금속 게이트 전극에 비하여 높은 전자빔 투과율과 균일한 전자빔 분포 그리고 게이트 전극의 열적 손상 감소가 가능하므로, 결국 고전압 고전류 조건에서도 안정적으로 작동하는 엑스선 튜브의 구현이 가능하게 된다.

[0093] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0094] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## *부호의 설명*

[0095] 1: 튜브 하우징

10: 캐소드 전극

110: 금속 기판, 그래파이트 기판

111: 금속 기판

120: 계면층

121: 그래핀

130: CNT 페이스트 에미터

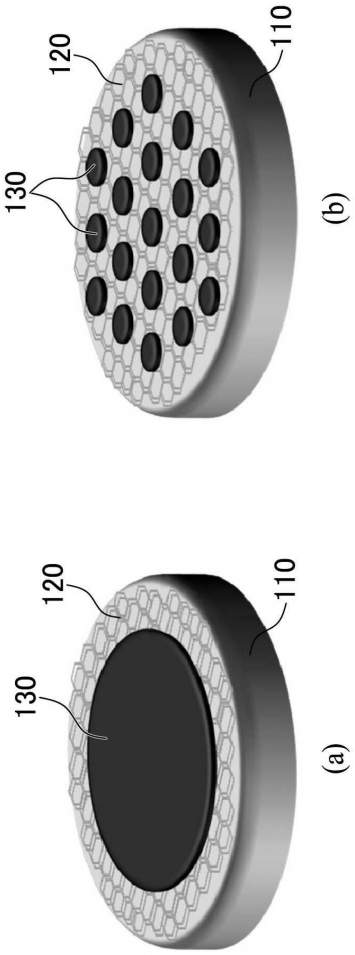
20: 게이트 전극

30: 집속렌즈

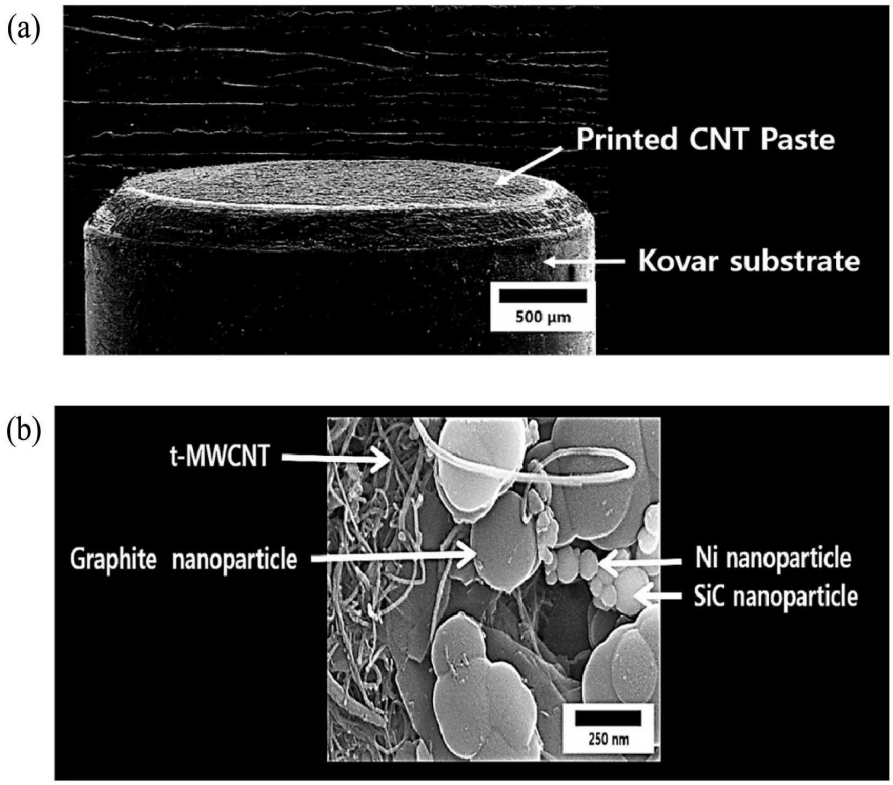
40: 애노드 전극

## 도면

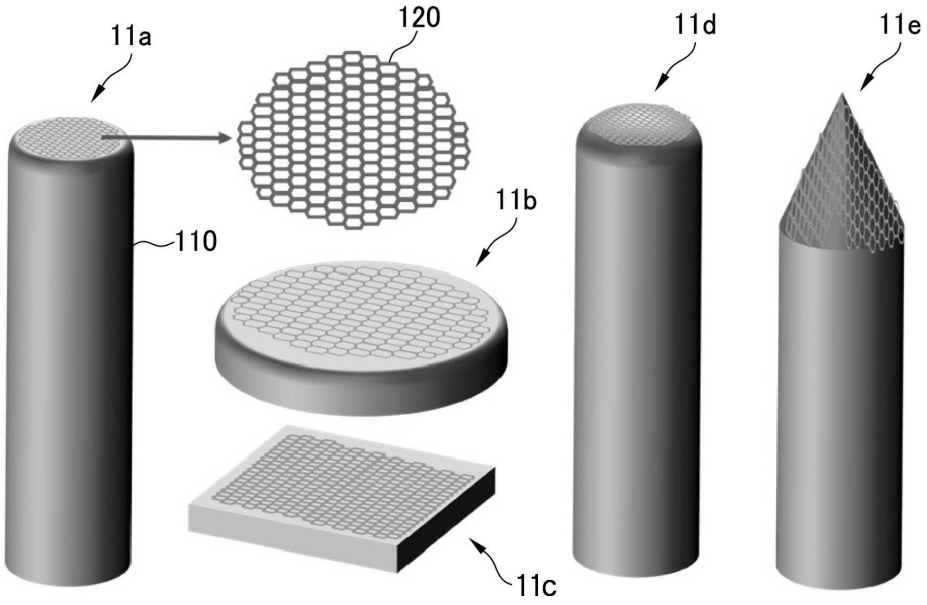
### 도면1



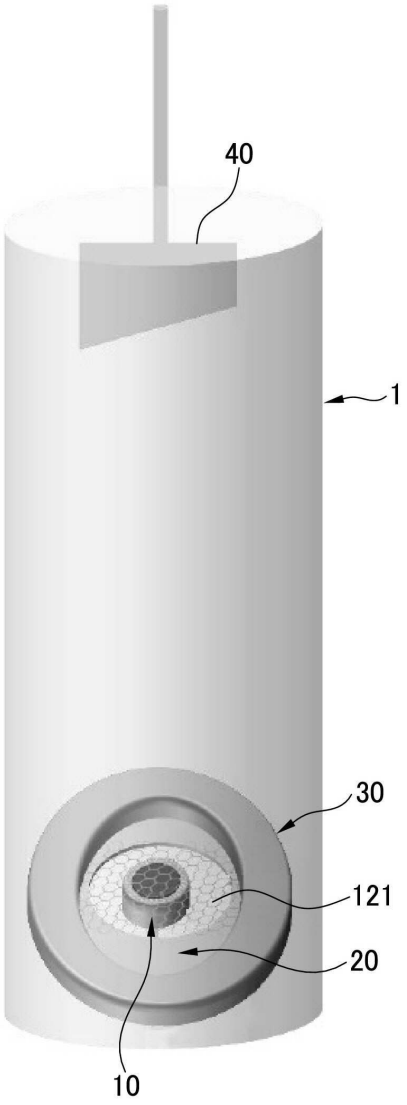
도면2


(a)
Printed CNT Paste
Kovar substrate
500 μm
(b)
t-MWCNT
Graphite nanoparticle
Ni nanoparticle
SiC nanoparticle
250 nm

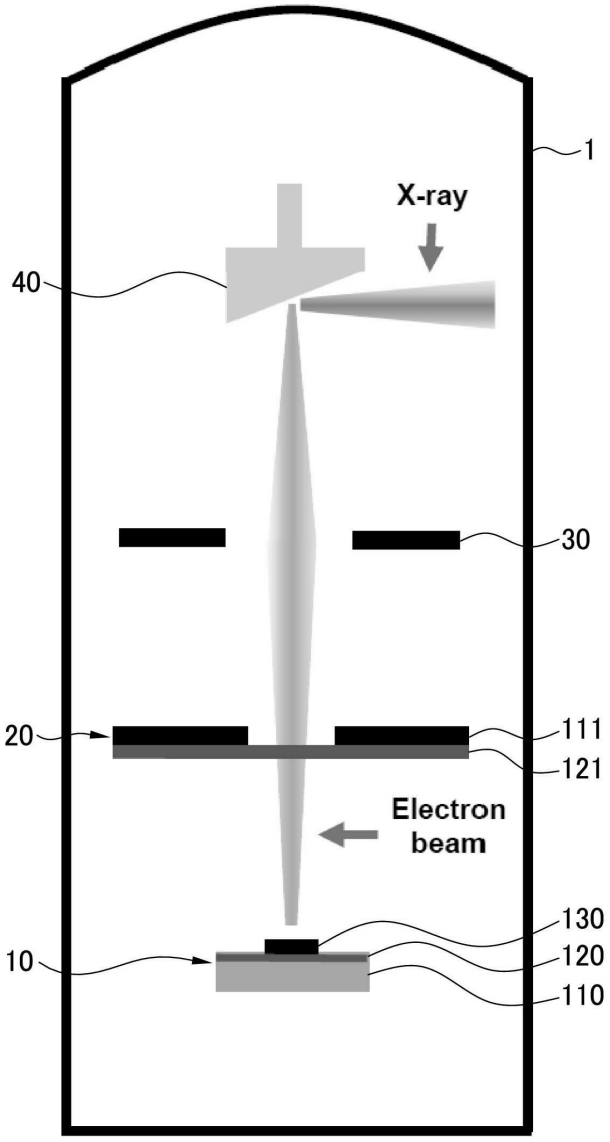
도면3


11a
120
11d
11e
11b
110
11c

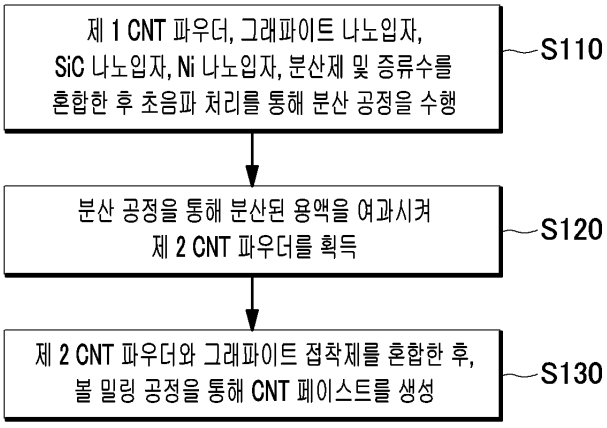
도면4a



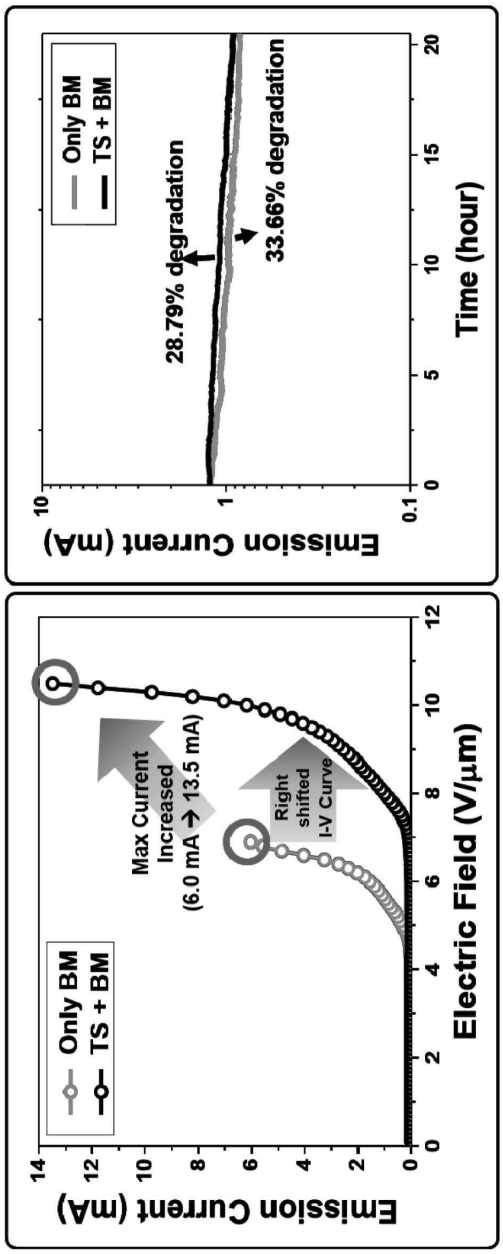
도면4b


1
X-ray
40
30
20
111
121
Electron
beam
130
120
110
10

도면5


제 1 CNT 파우더, 그래파이트 나노입자,
SiC 나노입자, Ni 나노입자, 분산제 및 증류수를
혼합한 후 초음파 처리를 통해 분산 공정을 수행
S110
분산 공정을 통해 분산된 용액을 여과시켜
제 2 CNT 파우더를 획득
S120
제 2 CNT 파우더와 그래파이트 접착제를 혼합한 후,
볼 밀링 공정을 통해 CNT 페이스트를 생성
S130

도면6




↑ I-V Curve

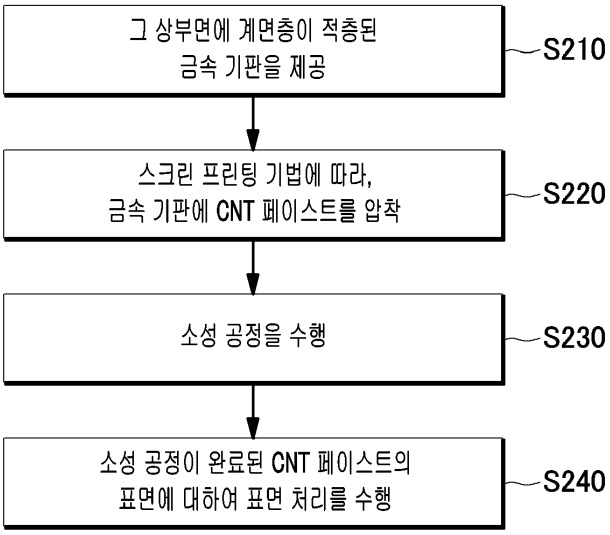
(a)



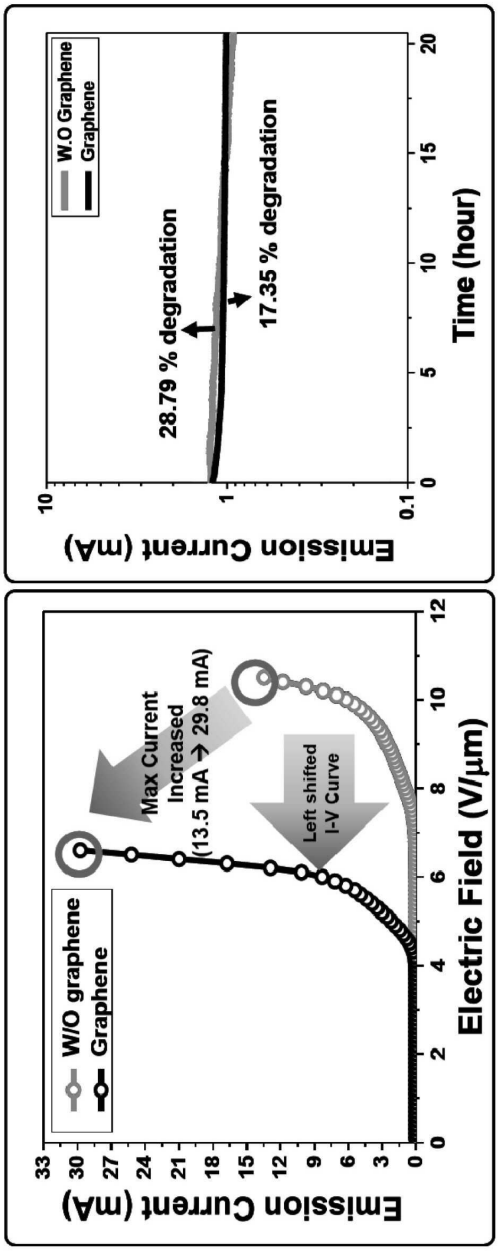

↑ Long-term emission stability

(b)

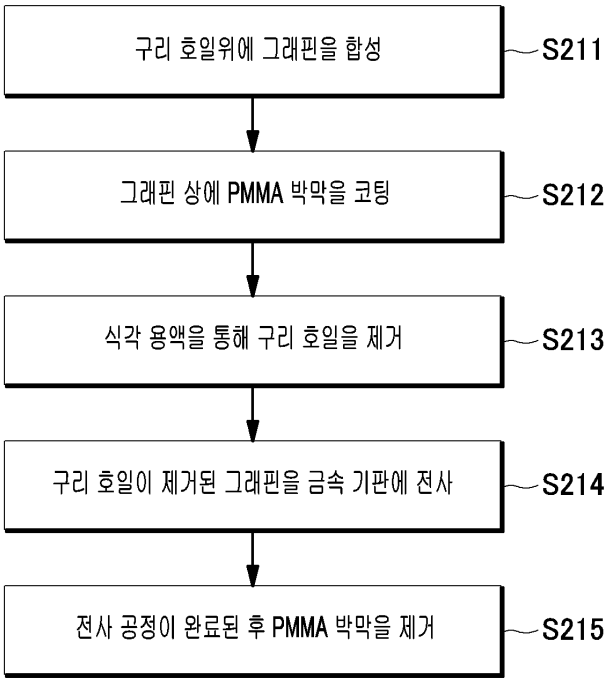
도면7


그 상부면에 계면층이 적층된
금속 기판을 제공
S210
스크린 프린팅 기법에 따라,
금속 기판에 CNT 페이스트를 압착
S220
소성 공정을 수행
S230
소성 공정이 완료된 CNT 페이스트의
표면에 대하여 표면 처리를 수행
S240

도면8


Emission Current (mA)
Electric Field (V/μm)
W/O graphene
Graphene
Max Current Increased (13.5 mA → 29.8 mA)
Left shifted I-V Curve
↑ I-V Curve
(a)
Emission Current (mA)
Time (hour)
W.O Graphene
Graphene
28.79 % degradation
17.35 % degradation
↑ Long-term emission stability
(b)

도면9


구리 호일위에 그래핀을 합성
S211
그래핀 상에 PMMA 박막을 코팅
S212
식각 용액을 통해 구리 호일을 제거
S213
구리 호일이 제거된 그래핀을 금속 기판에 전사
S214
전사 공정이 완료된 후 PMMA 박막을 제거
S215

도면10

