

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01J 1/30 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월26일 10-0638616 2006년10월19일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0073560	(65) 공개번호	10-2006-0024726
(22) 출원일자	2004년09월14일	(43) 공개일자	2006년03월17일

(73) 특허권자                      삼성전기주식회사  
   경기 수원시 영통구 매탄3동 314번지

(72) 발명자                                      강형동  
   경기 수원시 영통구 영통동 신명아파트 631-1501

   이종면  
   서울 강남구 삼성동 상아아파트 6-705

(74) 대리인                                      특허법인씨엔에스

(56) 선행기술조사문헌  
1020040053433                                      1020040066270  
12223004  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이정재

### (54) 전계방출 에미터전극 제조방법

#### 요약

본 발명은 전계방출 에미터전극 제조방법에 관한 것으로서, 탄소나노튜브와 전도성 폴리머를 DI워터에 분산시켜 점도가 50~100cps인 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계와, 기판 상에 상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포시키는 단계와, 상기 도포된 탄소나노튜브 혼합액으로부터 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머층이 형성되도록 상기 탄소나노튜브 혼합액을 열처리하는 단계를 포함하는 전계방출 에미터전극 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 추가적인 탄소나노튜브 부착공정 없이 전체 공정을 보다 간소화시킬 수 있는 동시에, 탄소나노튜브가 보다 균일하게 분산된 에미터전극을 얻을 수 있다. 또한, 탄소나노튜브 사이의 공간에 충전된 전도성 폴리머에 의해 부착 강도와 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

#### 대표도

도 2

#### 색인어

전계방출장치(field emitting device), 전계방출 에미터(field emitter), 탄소나노튜브(carbon nanotube)

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도1은 종래의 전기영동방식을 이용한 전계방출 에미터전극 제조방법에 채용되는 전기화학중합과정을 나타내는 개략도이다.

도2는 본 발명에 따른 전계방출 에미터전극 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도3a 및 도3b는 각각 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 전계방출 에미터전극을 나타내는 SEM사진과 그 발광상태를 나타내는 사진이다.

### <도면의 주요부분에 대한 부호설명>

11: 기관 14: 전해액

16; 음극 17: 양극

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전계방출 에미터전극(field emitter electrode)의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래의 전기영동 방식의 단점인 탄소나노튜브의 낮은 부착강도를 개선하고 공정이 간소화된 새로운 전계방출 에미터전극 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로, 전계방출장치는 진공 속에서 전자의 방출에 기반한 광원으로서, 강한 전기장에 의해 미세입자에서 방출된 전자를 가속시켜 형광물질과 충돌하는 원리로 발광하는 소자를 말한다. 상기 전계방출장치는 백열전구와 같은 일반 조명광원에 비해 발광효율이 우수하고 경박단소화가 가능할 뿐만 아니라, 형광등과 같이 중금속을 사용하지 않으므로 환경친화적이라는 장점을 갖고 있어, 각종의 조명분야 및 디스플레이장치의 차세대 광원으로 각광을 받고 있다.

이러한 전계방출장치의 성능은 전계를 방출할 수 있는 에미터전극에 의해 크게 좌우된다. 최근에 우수한 전자방출특성을 갖는 에미터전극을 위한 전자방출재료로서 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)가 적극적으로 사용되고 있다. 하지만, 탄소나노튜브는 대면적의 기관에서 균일한 성장이 어려우므로, 일반적으로, 별도의 공정으로 성장된 탄소나노튜브를 정제하여 기관에 부착시키는 공정이 사용된다. 대표적인 탄소나노튜브 에미터전극 제조방법으로는 통상의 프린팅방법과 전기영동에 의한 방법이 있다.

종래의 프린팅방법에 의한 탄소나노튜브 에미터전극 제조방법은, 평탄한 표면을 갖는 기관 상에 전극층을 코팅한 후에, 그 전극층 상에 탄소나노튜브와 은 분말로 제조된 페이스트를 인쇄하는 방식을 이용한다. 이어, 소정의 열처리공정을 통해 상기 페이스트 중의 수지와 용매를 제거하고, 테이프법을 이용하여 탄소나노튜브가 부분적으로 표면으로부터 노출시키는 공정을 실시한다.

하지만, 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 탄소나노튜브의 균일한 분산을 얻기가 어려우며, 이로 인해 전계방출 에미터전극의 특성이 저하될 수 있다. 또한, 공지된 페이스트의 도포공정으로는 하부의 전극물질과의 충분한 물리적 기계적 결합을 얻기 어렵다는 문제도 있다.

이와 달리, 전기영동(electrophoresis)에 의한 탄소나노튜브 에미터전극 제조방법에서는, 도1에 도시된 바와 같이, 전해액에 미리 정제된 탄소나노튜브와 분산제(예를 들어, 양극 분산제)를 혼합한 후에, 상기 전해액에 침지된 두 전극 사이에 전압을 인가하여, 음극에 마련된 기관에 탄소나노튜브를 부착시키는 방법이 사용된다.

이러한 전기영동에 의한 방법은 비교적 탄소나노튜브의 균일한 분산을 실현할 수 있으며, 전체 공정을 보다 간소화시킬 수 있으나, 탄소나노튜브의 부착력이 낮아 기계적 충격에 약하므로 긴 수명이 요구되는 장치에 적합하지 않다는 문제가 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술된 종래기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 그 목적은 종래의 방식과 달리, 탄소나노튜브와 전도성 폴리머를 포함한 탄소나노튜브 혼합액을 도포시키고 경화시켜 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머층을 제조함으로써 공정을 간소화시킬 뿐만 아니라, 탄소나노튜브의 부착강도와 전기적 특성이 개선된 전계방출 에미터전극의 제조방법을 제공하는데 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기한 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은,

탄소나노튜브와 전도성 폴리머를 DI워터에 분산시켜 점도가 50~100cps인 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계와, 기판 상에 상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포시키는 단계와, 상기 도포된 탄소나노튜브 혼합액으로부터 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머층이 형성되도록 상기 탄소나노튜브 혼합액을 열처리하는 단계를 포함하는 전계방출 에미터전극 제조방법을 제공한다.

바람직하게, 상기 탄소나노튜브 혼합액은, 0.01~0.05wt%의 탄소나노튜브와 2~5wt%의 전도성 폴리머 및 잔부를 DI워터로 하여 제조될 수 있다. 본 발명에 채용되는 탄소나노튜브는 1~2 $\mu$ m의 길이를 갖는 것이 바람직하다.

상기 전도성 폴리머층은 탄소나노튜브가 그 경화된 층의 표면에 노출될 수 있도록 0.5~2 $\mu$ m의 두께인 것이 바람직하다. 본 발명에 사용되는 전도성 폴리머는 이에 한정되지는 않으나, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌edio시티오펜), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및, 폴리(티에닐렌 비닐렌)로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.

또한, 상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포하는 단계는, 통상의 도포공정, 즉 스핀코팅공정, 스프레이공정, 스크린프린팅공정 및 잉크젯 프린팅공정으로 구성된 그룹으로부터 선택된 공정에 의해 용이하게 실행될 수 있다.

바람직하게, 상기 탄소나노튜브 혼합액에 탄소나노튜브의 보다 균일한 분산을 위해서, 소정의 분산제를 추가적으로 첨가할 수 있다. 상기 분산제는, 벤젠 코니움 클로라이드(benzene konium chrolide), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)중 적어도 하나의 양이온분산제 또는 소디움 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate)와 같은 음이온분산제일 수 있다.

또한, 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계에서, 상기 탄소나노튜브를 보다 균일하게 분산시키기 위해서, 상기 탄소나노튜브 혼합액에 초음파를 적용하는 단계를 추가적으로 실시할 수 있다.

바람직하게, 상기 탄소나노튜브 혼합액을 열처리하는 단계는, 상기 탄소나노튜브 혼합액으로부터 DI워터가 증발되도록 40 ~ 100℃의 온도범위에서 건조시키는 단계와, 상기 건조된 결과물을 150~200℃의 온도범위에서 경화시키는 단계로 구현될 수 있다.

또한, 상기 탄소나노튜브가 노출되도록 상기 경화된 전도성 폴리머 표면을 에칭하는 단계를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 특징 중 하나는 전기영동방식과 같이 탄소나노튜브의 부착공정을 별도로 실시하지 않고, 탄소나노튜브와 전도성 폴리머가 포함된 혼합액을 이용하여 도포하여 에미터전극을 제조하는데 있다. 이로써, 전체 공정을 간소화할 수 있으며, 균일한 탄소나노튜브의 분산을 확보하면서, 동시에 탄소나노튜브 사이의 공간에 충전된 전도성 폴리머에 의해 부착강도와 전극의 전기적 특성도 향상시킬 수 있다.

이하, 첨부된 도면과 본 발명의 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

도2는 본 발명에 따른 전계방출 에미터전극 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도2와 같이, 본 발명에 따른 전계방출 에미터전극 제조방법은, 탄소나노튜브와 전도성 폴리머를 DI워터에 분산시켜 점도가 50~100cps인 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계(S21)로 시작된다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브 혼합액은 비교적 낮은 점도를 갖는다. 이는 탄소나노튜브의 균일한 분산과 탄소나노튜브와 전도성 폴리머의 충분한 혼합을 보장하기 위한 것이다. 점도가 100cps를 초과하는 경우에는 혼합물의 충분한 유동성을 확보할 수 없으므로, 균일한 분산을 얻지 못하며, 50cps보다 작은 경우에는 지나치게 점성이 낮아 후속도포공정이 곤란한 문제가 있다.

바람직하게는, 상기 탄소나노튜브 혼합액은 0.01~0.05wt%의 탄소나노튜브와 2~5wt%의 전도성 폴리머 및, 잔부 DI워터를 적절히 혼합하여 제조된다. 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브는 CVD법 또는 아크-방전(arc-discharge)법으로 제조된 다중벽(multi wall) 또는 단일벽(single wall) 탄소나노튜브를 분쇄한 후에, 필드 플렉스 플로우 분리법과 같은 공지된 공정을 통해 정제하여 얻어질 수 있으며, 바람직하게는 1~2 $\mu$ m의 길이를 갖는 탄소나노튜브를 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 사용되는 전도성 폴리머는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌edio시티오펜), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및, 폴리(티에닐렌 비닐렌)로 구성된 그룹으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

필요에 따라, 상기 탄소나노튜브 혼합액에 분산제를 추가적으로 첨가할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 분산제로는, 벤젠 코니움 클로라이드(benzene konium chrolide), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 염화마그네지움(MgCl<sub>2</sub>) 중 적어도 하나의 양이온분산제를 이용하거나, 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate)와 같은 음이온분산제를 사용할 수 있다.

또한, 마련된 탄소나노튜브 혼합액에 초음파를 적용하여 상기 탄소나노튜브를 보다 균일하게 분산시킬 수 있다.

이어, 단계(S23)과 같이 기판 상에 상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포시키는 단계를 실시한다. 본 발명에서는 종래의 전기영동방식에 따른 방법을 사용하지 않으므로, 상기 기판은 도전성 기판에 한정되지 않는다. 필요에 따라 절연성 기판을 사용할 수 있으며, 또한, 최종 공정에서 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머막만을 기판으로부터 분리시켜 사용할 수도 있다. 본 도포공정은 스핀코팅공정, 스프레이공정, 스크린프린팅공정 및 잉크젯 프린팅공정과 같은 공지된 도포공정을 사용할 수 있으나, 점도가 낮은 액을 균일한 두께로 도포하기 위해 유리한 스핀코팅이 바람직하게 사용될 수 있다.

끝으로, 단계(S25)와 같이 상기 탄소나노튜브 혼합액을 열처리하여 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머층을 형성한다. 본 발명에서 사용되는 탄소나노튜브 혼합액의 상당부분은 DI워터가 차지하므로, 바람직하게는 DI 워터를 증발시키는 건조공정을 실시한 후에, 전도성 폴리머성분을 경화시키기 위한 열처리공정을 실시한다. 바람직하게, 본 단계는 40~100℃의 온도범위에서 건조시키는 단계와, 상기 건조된 결과물을 150~200℃의 온도범위에서 경화시키는 단계로 구성될 수 있다.

또한, 필요에 따라, 상기 경화된 전도성 폴리머 표면을 에칭하여 그 표면으로부터 탄소나노튜브를 충분히 노출시키는 공정을 추가적으로 실시할 수 있으며, 상기 전도성 폴리머층을 상기 기판으로부터 분리하여 연성을 갖는 에미터전극으로 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 에미터전극은 가공성이 높아 다양한 구조의 전계방출장치에 사용될 수 있다는 장점도 있다.

(실시예)

우선, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 혼합액을 제조하기 위해서, 전도성 폴리머로서 폴리(3,4-에틸렌edio시티오펜) (Bayer사의 "Baytron P"제품) 3g과, CVD법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브 15mg을 측량하여 마련하였다. 상기 마련된 전도성 폴리머와 탄소나노튜브를 DI워터 97g에 혼합하여 원하는 탄소나노튜브 혼합액을 마련하였으며, 기판에 대한 부착성을 향상시키기 위해서, 이소프로페놀 4g, 에틸렌 글리콜 1.5g, 테트라에톡시 실란 1.2g 및 아세트 에시드(100%) 1g과, 분산제로서 벤젠 코니움 클로라이드(BKC) 30mg을 상기 탄소 나노튜브 혼합액에 추가로 첨가하였다. 상기 탄소나노튜브 혼합액의 점도를 측정한 결과, 약 90cps로 나타났다.

본 실시예에서는 탄소나노튜브의 균일한 분산을 위해서 상기 탄소나노튜브 혼합액을 1시간동안 초음파를 적용하였다.

이렇게 얻어진 탄소나노튜브 혼합액을 구리 기판에 적용한 후에, 스핀코팅을 실시하였다. 우선, 450rpm으로 5초동안 스프이닝하여 전체적으로 도포되도록 한 후에, 1500rpm으로 10초동안 스프이닝하여 도포두께를 적절히 조절하였다.

이어, 상기 도포된 탄소나노튜브 혼합액을 드라이 오븐에 투입하여 50℃에서 10분간 건조시킨 후에, 180℃에서 30분간 추가 열처리하여 탄소나노튜브 혼합액 중의 전도성 폴리머성분이 경화되도록 하였다.

그 결과, 상기 구리 기판 상에 약 0.28 $\mu$ m의 탄소나노튜브가 포함된 전도성 폴리머층이 형성되어, 원하는 전계방출 에미터 전극을 제조할 수 있었다.

도3a는 본 실시예에 따른 전계방출 에미터전극을 촬영한 SEM사진이다. 도3a를 참조하면, 전체 면적에 걸쳐 비교적 균일하게 탄소나노튜브가 배열된 것을 확인할 수 있다. 본 실시예의 에미터전극을 발광장치에 적용하여 발광실험을 실시하였다. 본 실시예의 에미터전극이 우수한 발광상태를 나타내는데 도3b를 통해서 확인할 수 있었다.

본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브가 전도성 폴리머와 함께 균일하게 분산된 낮은 점도의 혼합액을 이용하여 에미터전극을 제조함으로써 별도의 탄소나노튜브 부착공정 없이 전체 공정을 보다 간소화시킬 수 있으며, 균일한 탄소나노튜브의 분산을 확보하는 동시에 탄소나노튜브 사이의 공간에 충전된 전도성 폴리머에 의해 부착강도와 전극의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

탄소나노튜브와 전도성 폴리머를 DI워터에 분산시켜 점도가 50~100cps인 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계;

기판 상에 상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포시키는 단계;

상기 도포된 탄소나노튜브 혼합액으로부터 DI워터가 증발되도록 40 ~ 100℃의 온도범위에서 탄소나노튜브 혼합액을 건조시키는 단계; 및

전도성 폴리머층이 형성되도록 상기 건조된 결과물을 150~200℃의 온도범위에서 경화시키는 단계를 포함하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계는, 0.01~0.05wt%의 탄소나노튜브와 2~5wt%의 전도성 폴리머를 DI워터에 혼합하여 마련하는 단계인 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 1~2 $\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터 전극 제조방법.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 전도성 폴리머층의 두께는 0.5~2 $\mu\text{m}$ 범위인 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 전도성 폴리머는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리(3,4-에틸렌edio시티오펜), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및, 폴리(티에닐렌 비닐렌)로 구성된 그룹으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 혼합액을 도포하는 단계는,

스핀코팅공정, 스프레이공정, 스크린프린팅공정 및 잉크젯 프린팅공정으로 구성된 그룹으로부터 선택된 공정에 의해 실행되는 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 혼합액에 분산제가 추가적으로 첨가된 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 분산제는, 벤젠 코니움 클로라이드(benzene konium chrolide), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 염화마그네지움( $\text{MgCl}_2$ ) 중 적어도 하나의 양이온 분산제 또는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfat)인 음이온 분산제인 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

#### 청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 혼합액을 마련하는 단계는, 상기 탄소나노튜브가 보다 균일하게 분산되도록 상기 탄소나노튜브 혼합액에 초음파를 적용하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

청구항 10.  
삭제

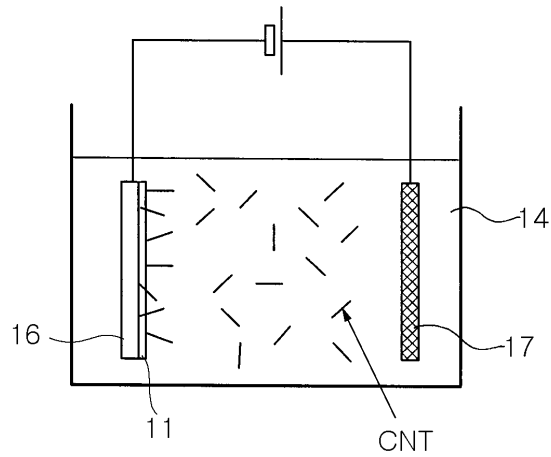
청구항 11.

제1항에 있어서,

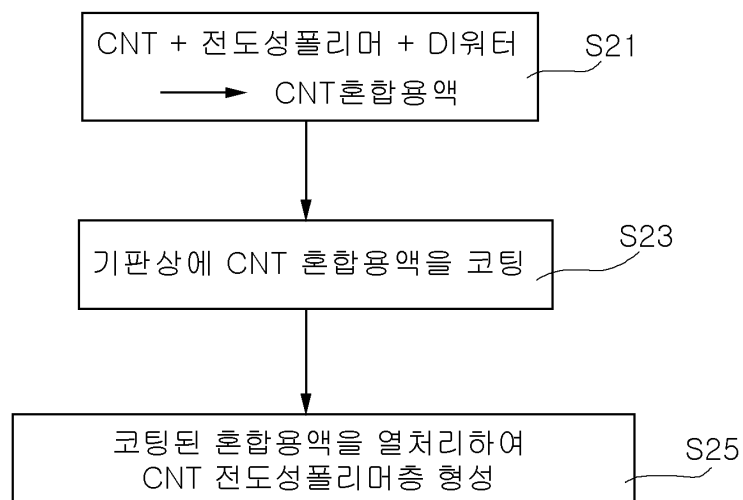
상기 탄소나노튜브가 노출되도록 상기 경화된 전도성 폴리머 표면을 에칭하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전계방출 에미터전극 제조방법.

도면

도면1

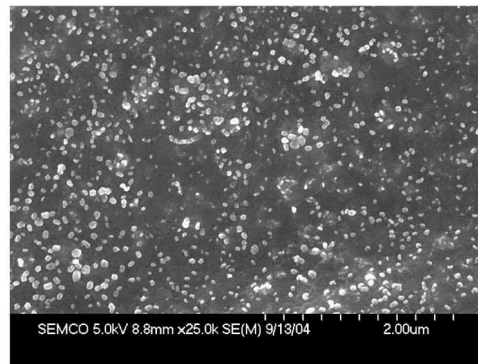


도면2



도면3

(a)



(b)

